

**Grundlagenuntersuchung der Möglichkeiten einer Online Analyse mit Hilfe
der Laser induzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) am Beispiel von
Kalkstein**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Ekkhart Matthies

aus Dubai

genehmigt von der Fakultät für Energie- und Wirtschaftswissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

16.12.2008

Vorsitzender der Promotionskommission

Prof. Dr. H.-J. Gursky

Hauptberichterstatter

Professor Dr.-Ing- habil. H. Tudeschki

Berichterstatter

Professor Dr.-Ing. O. Langefeld

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Bergbau, Lehrstuhl für Tagebau und internationaler Bergbau, der Technischen Universität Clausthal.

Herrn Professor Dr.-Ing. habil. Tudeshki danke ich herzlich für die Betreuung und der guten, teils väterlichen Ratschläge, verbunden mit wertvollen Gesprächen und Anregungen, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit führten.

Des Weiteren danke ich Herrn Professor Dr.-Ing. Langefeld für die Übernahme des Korreferates.

Ein weiterer Dank gilt allen Kollegen des Lehrstuhls für Tagebau und internationalen Bergbau, die durch Diskussionen und Anregungen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Madeleine Schlögell und Herrn Dr.-Ing. Stefan Roßbach für die Durchsicht des Manuskriptes bedanken, sowie bei Dr.-Ing. Peter Kalkert für die des Öfteren gegebenen, fachlichen Hinweise.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meiner Frau Kerstin und meiner Tochter Lea, die mich durch die familiäre Bindung erheblich motiviert haben diese Arbeit durchzuführen, sowie meinen Eltern, die mich stets auf dem Weg des Studiums unterstützt haben, und somit mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
2	Übersicht über aktuelle Analyseverfahren.....	10
2.1	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).....	10
2.2	Plasmaangeregte Atomemissions-Spektrometrie (ICP-AES)	12
2.3	Laser Induzierte Fluoreszenz-Methode (LIF)	14
2.4	Glimmentladungsspektrometrie (GDS).....	15
2.5	Röntgendiffraktometrie (Pulverdiffraktometrie).....	16
2.6	Prompt Gamma Neutron Activation Analyse (PGNAA).....	19
2.7	Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie (LIPS)	21
2.8	Auswahlkriterien der Analyseverfahren.....	23
3	Theoretische Grundlagen der Plasmaerzeugung.....	25
3.1	Entstehung von Licht	25
3.1.1	Absorption und Emission	29
3.1.2	Das Plasma	33
4	Allgemeines zur Laser-Induzierten Plasma Spektroskopie.....	41
4.1	Kenntnisstand der Literatur.....	41
4.2	Signifikante Meilensteine in der Entwicklung von LIPS.....	46
5	Statistische Grundlagen	50
5.1	Allgemeines.....	50
5.2	Begriffsdefinitionen	51
5.2.1	Der Mittelwert	51
5.2.2	Die Standardabweichung.....	51
6	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung.....	53
6.1	Allgemeines.....	53
6.2	Messvorrichtung.....	54
6.2.1	Hardware.....	54
6.2.2	Software.....	59
6.3	Probenmaterial	60
6.4	Versuchsprogramm	62
6.4.1	Vorversuche.....	63
6.4.2	Prinzip der Erstellung der Kalibriergeraden	73
6.5	Ermittelte Kalibriergeraden.....	76

6.5.1	Aluminium.....	76
6.5.2	Magnesium	79
6.5.3	Mangan	80
6.5.4	Eisen	82
6.5.5	Silizium.....	83
6.6	Vorgehensweise bei der quantitativen Analyse	84
6.7	Erste Versuchsreihe mit Proben unbekannter Zusammensetzung	86
6.7.1	Ergebnisse der ersten Versuchsreihe	90
6.8	Zweite Versuchsreihe mit Proben unbekannter Zusammensetzung	98
6.8.1	Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe	103
6.9	Dritte Versuchsreihe mit Proben unbekannter Zusammensetzung	115
6.9.1	Ergebnisse der dritten Versuchsreihe	116
6.10	Gesamtergebnis	122
6.11	Möglichkeiten der Online Analyse	124
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	128
8	Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen.....	132
8.1	Abbildungsverzeichnis	132
8.2	Tabellenverzeichnis.....	135
9	Literaturverzeichnis	136

1 Einleitung

Entstehungsbedingt weisen die in der Erdkruste vorkommenden Lagerstätten Wechsellagerungen, Diskontinuitäten im Schichtverlauf, tektonische Störungen sowie Inhomogenitäten hinsichtlich der Qualitäten auf.

Voraussetzung für einen technisch und wirtschaftlich sinnvollen Abbau von mineralischen Rohstoffen ist sowohl die Kenntnis über den Aufbau des Gebirges, die Form und die Lage des Rohstoffvorkommens als auch die Qualitätsverteilung des Wertminerals innerhalb der Lagerstätte. Aus diesem Grund ist die Lagerstättenerkundung bei der Projektierung eines Rohstoffgewinnungsbetriebes von maßgeblicher Bedeutung. Aus technischer und ökonomischer Sicht muss angestrebt werden, ein genaues Bild der Lagerstätte, ihrer räumlichen Lage sowie der Ausbildung und Qualitätsverteilung zu gewinnen.

Die Lagerstätte wird in mehreren Schritten erkundet, wobei mit fortschreitender Untersuchung der Grad der Genauigkeit der Ergebnisse und damit der Kenntnisstand zunimmt. Nachdem vorlaufend geologische und hydrologische Karten sowie gegebenenfalls Literaturquellen zur Beurteilung einer potentiellen Lagerstätte ausgewertet werden, schließen sich im Allgemeinen drei hintereinander geschaltete und partiell untereinander verknüpfte Phasen der Erkundung an.

In der ersten Phase, der so genannten Prospektion, wird der Untergrund großräumig mit Hilfe von geophysikalischen Verfahren erkundet. Diese vorlaufende Erkundungsmaßnahme dient dem Aufsuchen und der Identifizierung hoffiger Gebiete. Außerdem können Anomalien in der Erdkruste wie beispielsweise verschiedene Erdschichten oder Diskontinuitäten lokalisiert werden.

Die Phase zwei, die Exploration, dient der Erhöhung der Informationsdichte und findet mittels einer Kombination aus geophysikalischen Verfahren und direkten Aufschlüssen, wie beispielsweise Bohrungen als Voll- oder Kernbohrungen niedergebracht, aber auch durch bergmännische Schürfe ergänzend Anwendung. Diese genannten Maßnahmen geben Aufschluss über die Form, Lage und die ungefähre Qualitätsverteilung des untersuchten Untergrundes und werden auch als ergänzende Maßnahmen bezeichnet.

Die dritte Phase der Erkundung dient der direkten Qualitätssteuerung des Betriebes. Hierzu gehören eventuelle ergänzende Erkundungsbohrungen sowie Probennahmen am bereits freigelegten Lagerstättenkörper [1].

Die hierfür notwendigen Verfahren, die betrieblichen Erkundungsverfahren, sind die Probennahmen vom gewachsenen Stoß und gelösten Haufwerk sowie Untersuchungen von Bohrmehl der Sprengbohrungen, welches beim Abteufen von Bohrlöchern anfällt.

Der vorlaufende Erkundungsprozess mit den oben genannten geophysikalischen Verfahren hat den Vorteil, dass eine große Fläche in verhältnismäßig kurzer Zeit prospektiert werden kann, insbesondere wenn luftgestützte Verfahren zur Anwendung kommen (Aero-Geophysik). Ein Nachteil liegt jedoch in der Notwendigkeit, die erhaltenen Daten durch direkte Erkundungsmaßnahmen, wie beispielsweise Kernbohrungen, zu ergänzen, um genauere Informationen über den Rohstoffkörper zu erhalten. Hierfür wird bereits vor Ort geologisch geschultes Fachpersonal benötigt, um die extrahierten Bohrkern exakt aufzunehmen, zu dokumentieren und relevante Parameter in ein eindeutiges System (Lagerstättenmodell) einzuspeisen.

Die ergänzenden wie auch die betrieblichen Probennahmeverfahren haben den Vorteil der genauen Wiedergabe des untersuchten Untergrundes. Die gewonnenen Bohrproben werden gesammelt und dem jeweiligen Probennahmepunkt (Bohrloch) teufenbezogen zugeordnet und katalogisiert. Zur Ermittlung materialtechnischer Kennwerte werden die Proben in einem anschließenden Vorgang im Laboratorium zur Auswertung vorbereitet und analysiert.

Um abschließend Aussagen über die räumliche Qualitätsverteilung einer Lagerstätte treffen zu können, werden die qualitätsrelevanten Analysedaten aus dem Laborprogramm manuell oder EDV-gestützt dem jeweiligen Probenentnahmepunkt zugeordnet und dem Lagerstättenmodell hinzugefügt.

Gegenwärtig existieren sehr gute Möglichkeiten, auch hinsichtlich einer EDV-Unterstützung, zuverlässige und repräsentative Aussagen sowohl in dreidimensionaler als auch in zweidimensionaler Darstellung über eine Lagerstätte zu erhalten. Jedoch zeigt die Praxis, dass gerade bei der Datenaufnahme vor Ort Fehler auftreten, die nur schwer fassbar sind und im ungünstigsten Fall als falsche Datenbasis in die Planung und Projektierung eingehen.

Da bei vielen Lagerstätten die Wertmineralqualitäten nicht nur großräumig sondern von Abbaustelle zu Abbaustelle zum Teil auch im Meterbereich schwanken, muss die Erfassung kleinerer lokaler Qualitätsschwankungen mittels der betrieblichen Erkundungsverfahren kontinuierlich vorgenommen werden.

Die Probennahmen vom Gewinnungsstoß oder Haufwerk sowie im Rahmen von (Kern-) Bohrungen liefern bei sorgfältiger Ausführung seitens des Fachpersonals detaillierte Informationen, haben dabei jedoch den Nachteil, dass sie sehr zeit- und kostenintensiv sind.

Neben dem Auftreten systematischer Fehler kommt als weiteres Problem hinzu, dass feste, granuläre oder pulverförmige Materialproben je nach Genauigkeitsanforderung eine verhältnismäßig große Masse besitzen und somit umständlich bzw. kostenintensiv zu transportieren und zu lagern sind.

Von entscheidender Bedeutung bezüglich der vorliegenden Problemstellung ist bei den genannten Verfahren die Tatsache, dass die Ergebnisse der Erkundung erst nach der Auswertung der zuvor gesammelten Proben vorliegen und erst dann betriebstechnisch und -organisatorisch genutzt werden können. Für eine effektive und zeitoptimierte Abbauführung und -planung, insbesondere im Sinne einer Qualitätssteuerung, ist dies zu spät.

Im Hinblick auf die zuvor beschriebenen Nachteile der einzelnen Verfahren und deren zeitlichen Abfolge, bietet die Möglichkeit der Online-Analyse von Bohrmehl, das beispielsweise beim Abteufen von Sprengbohrlöchern auf der Gewinnungsstrosse prozessbedingt anfällt, eine Lösung der vorliegenden Aufgabenstellung. Hierbei können qualitätsrelevante Daten während des Bohrprozesses in Echtzeit gewonnen und analysiert werden.

Das Verfahren der Online-Analyse in Kombination mit der Herstellung von Sprengbohrlöchern kann somit direkt zur innerbetrieblichen Qualitätssteuerung genutzt werden, indem die Qualitätsinformationen des durchbohrten Gesteins, die aus dem anfallenden Bohrmehl gewonnen werden, den jeweiligen Bohrlochabschnitten teufenreferenziert zugeordnet werden. Vorteile der Analysenmethode während des Betriebes sind eine Reduzierung der Fehlerquellen, eine schnelle Bereitstellung qualitätsrelevanter Informationen, eine sehr hohe Informationsdichte und die Tatsache, dass die gewonnenen Informationen den Hauptprozessen (z. B. der Gewinnungssprengung) vorausseilen. Bei der Anwendung dieser Technologie in der Explorationsphase können eventuelle Kernbohrungen durch Vollbohrungen ersetzt und ferner die Kernstrecken verringert werden.

Resultierend aus den beschriebenen Ansprüchen eines Online-Analyseverfahrens sowie den spezifischen Randbedingungen eines Rohstoffbetriebes sind nachstehende Anforderungen an eine Online-Analysevorrichtung zu stellen:

Es muss eine kontinuierliche, mit dem Bohrfortschritt kombinierte Probennahme möglich sein.

Die Möglichkeit einer kontinuierlichen Analyse des Bohrmehls muss durchführbar sein und die automatische Aufnahme und Fernübertragung der Analysedaten muss gewährleistet sein.

Außerdem sollte die Robustheit und Kompatibilität mit dem Bohrgerät gegeben sein.

Als mögliche Messverfahren zur Ermittlung von verschiedenen Elementanteilen in einer Probensubstanz stehen heute eine Vielzahl von seit vielen Jahren praktizierten aber auch neu entwickelte Verfahren zur Verfügung. Als Methoden zur Elementbestimmung werden in der Hauptsache die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), die Plasmaangeregte Atomemissions-Spektrometrie (ICP-AES), die Laser-Induzierte Fluoreszenz-Spektrometrie (LIF), die Glimmentladungsspektrometrie (GDS), die Röntgendiffraktometrie, die Prompt Gamma Neutronen Aktivierungs-Analyse (PGNAA oder Cross Belt Analyse) sowie die Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie (LIPS) angewendet. Letztgenanntes Verfahren ist Gegenstand der vorliegenden Aufgabenstellung und wird einer detaillierten Untersuchung hinsichtlich der prinzipiellen Eignung unterzogen.

Während die Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie (LIPS) beispielsweise in den Bereichen der Metallurgie, Glasproduktion, Umweltanalytik oder Gebäudebeurteilung schon seit einigen Jahren fest etabliert ist, wird dieses Analyseverfahren in einigen Bereichen des Bergbaus erst seit kurzem angewandt.

Das Verfahrensprinzip der LIPS nutzt die Eigenschaft von Elementen, dass Elektronen bei der Zufuhr und Aufnahme von Energie, hier induziert mittels eines Laserstrahls, auf höhere Energieniveaus (Elektronenschalen) angehoben werden. Bei Unterbrechung der Energiezufuhr wird die aufgenommene Energie in Form eines Lichtquants wieder freigesetzt. Das so emittierte Licht kann mit Hilfe eines Spektrometers ausgewertet werden, indem jedem Element in der zu untersuchenden Matrix eine charakteristische Wellenlänge zugeordnet wird.

Ziel der vorliegenden am Lehrstuhl für Tagebau und Internationaler Bergbau der TU Clausthal durchgeführten Forschungsarbeit ist es, im Technikumsmaßstab anhand von Untersuchungen der Fragestellung nachzugehen, inwieweit ein solches LIPS-System zur technisch-wirtschaftlichen Online-Analyse von Gesteinsmehl vor Ort an der Bohrstelle in die Praxis umgesetzt werden kann. Die Ausführungen stützen sich dabei unter anderem auf eine mit Datum vom 08.02.2000 getätigte Patentanmeldung (Patentschrift Nr. 100 08 106.1).

Das für die Untersuchungen verwendete Probenmaterial waren Kalksteinprodukte der Firma Schaefer Kalk GmbH & Co KG. An dieser Stelle möchte ich mich für die Bereitstellung dieser Produkte bei der oben genannten Firma recht herzlich bedanken.

Orientiert an der formulierten Zielsetzung und Aufgabenstellung ist die vorliegende Arbeit wie folgt gegliedert:

Im Kapitel zwei wird der Stand der Technik bei den allgemein etablierten und in Anwendung befindlichen Analyseverfahren beschrieben. Kapitel drei behandelt Grundlagen der Plasmaerzeugung und in Kapitel vier werden das Analyseverfahren LIPS erläutert und bisherige Forschungsarbeiten und Anwendungen aufgezeigt. Aufgrund der Notwendigkeit der statistischen Auswertung der Ergebnisse wird im fünften Kapitel eine kurze Abhandlung über statistische Definitionen und Grundlagen gegeben.

Die in Kapitel 6 dokumentierten Laborversuche und -resultate stellen den Kerninhalte der Arbeit dar. Es werden der Versuchsaufbau, das Versuchsprogramm sowie die ermittelten Versuchsergebnisse ausführlich erläutert.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick in Kapitel 7.

2 Übersicht über aktuelle Analyseverfahren

Zahlreiche analytische Verfahren haben verschiedene Analysemethoden bei Prozessentwicklungen, Produktionskontrollen, der Qualitätssicherung und -zertifizierung sowie der Fehleranalytik ermöglicht.

Allgemein kommen in der Analytik von Mineralen unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, von denen im Folgenden einige Hauptverfahren als Beispiel aufgeführt und erläutert sind:

- Atomabsorptionsspektrometrie (AAS),
- Plasmaangeregte Atomemissions-Spektrometrie (ICP-AES),
- Laser Induzierte Fluoreszenz-Methode (LIF),
- Glimmentladungsspektrometrie (GDS),
- Röntgendiffraktometrie (Pulverdiffraktometrie),
- Prompt Gamma Neutron Activation Analyse (PGNAA, auch Cross Belt Analyse)
- Laser induzierte Plasma Spektroskopie (LIPS)

2.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Bei der *Atomabsorptionsspektrometrie* emittiert eine Lichtquelle Licht verschiedener Wellenlängen mit einer bestimmten Intensität. Im Strahlengang befindet sich eine Atomisierungseinheit, in der die Bestandteile einer zu untersuchenden Probe, welche vorher in Lösung gebracht wurde, atomisiert, d.h. in einzelne, anregbare Atome überführt werden. Die Atomisierung der Elemente erfolgt

1. entweder durch eine Flamme (Ethin/Luft-Gemisch oder Ethin/Lachgas), in die die zu analysierende Lösung eingestäubt wird oder
2. durch schnelles starkes Erhitzen (elektrisch in einem Graphitrohr, in das zuvor eine geringe Menge der Lösung hineingegeben wurde).

Nach Schwächung des Lichtstrahls in der Atomwolke (Absorption) wird dessen Intensität hinter der Atomisierungseinheit gemessen und mit der Intensität des ungeschwächten Lichtes verglichen.

Es wird detektiert, wie viel des eingestrahnten Lichtes einer bestimmten Wellenlänge durch das zu messende Element absorbiert wurde (in den meisten Fällen ist die AAS eine Einelementtechnik).

Es gilt hier das Lambert-Beer'sche Gesetz, das aussagt, dass mit steigender Konzentration des Analyten in der Probe die Schwächung des eingestrahnten Lichtes (Extinktion) proportional ansteigt.

Die AAS ist ein relatives Messverfahren. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (gültig für niedrige Konzentrationen) wird die Extinktion von Kalibrierungsstandards bekannter Konzentrationen aufgenommen und eine Kalibrierungskurve erstellt. Proben mit unbekannter Konzentration werden gegen diese Kalibrierung aufgenommen und die Konzentration abgelesen (heutzutage per Computersoftware ausgewertet).

Ein großer Vorteil der AAS gegenüber anderen spektroskopischen Verfahren ist ihre Selektivität. Die als Lichtquellen eingesetzten Lampen emittieren aufgrund der Zusammensetzung ihres Leuchtmittels (Hohlkathodenmaterial, Salz in einer elektrodenlosen Entladungslampe (EDL)) ein elementspezifisches elektromagnetisches Spektrum, das gezielt von dem gleichen zu untersuchenden Element absorbiert wird. Spektrale Störungen (Interferenzen) kommen in der AAS nur sehr selten vor. Sollten Interferenzen auftreten, unterscheidet man spektrale und nicht spektrale Interferenzen. Diese können jedoch durch Apparatmodifikationen (Matrixmodifizier) verringert werden. Da die zu untersuchende Substanz in einen flüssigen Aggregatzustand überführt wird, wird das Analyseergebnis in g/l bzw. µg/l Lösung angegeben.

Die Nachweisgrenze liegt für die meisten Elemente zwischen 0,5 bis 1000 µg/l Lösung (z. B. 0,5 für Cadmium und 1000 µg/l für Wolfram).

Einsatz findet die Atomabsorptionsspektrometrie hauptsächlich im Bereich der Umweltanalytik zur quantitativen Bestimmung von Metallen und Halbmetallen.

Nachstehende Abbildung 1 zeigt eine AAS-Messeinheit.



Abbildung 1: Atomabsorptionsspektrometrie Einheit

2.2 Plasmaangeregte Atomemissions-Spektrometrie (ICP-AES)

Bei der *plasmaangeregte Atomemissions-Spektrometrie* (ICP-AES - **I**nductively **C**oupled **P**lasma **A**tomic **E**mission **S**pectrometry) handelt es sich um eine empfindliche, vielseitig verwendbare spektralanalytische Methode, die ebenfalls das Prinzip ausnutzt, dass angeregte Elektronen beim Zurückfallen auf den Ausgangszustand eine charakteristische Energieabgabe in Form von Lichtspektren aussenden.

Um eine Atomisierung der Probe zu erreichen, wird durch eine Energiequelle, hier die so genannte Plasmafackel, ein induktiv gekoppeltes Plasma erzeugt. Ein Plasma ist ein ionisiertes Gas, in dem die Gasatome oder Moleküle in positiv geladene Ionen und freie Elektronen zerfallen. Voraussetzung für die Bildung und Aufrechterhaltung eines Plasmas ist die Zufuhr einer ausreichenden Menge an Energie. Da in Plasmen hohe Temperaturen herrschen, können so die Proben atomisiert und angeregt werden. Das vom Plasma emittierte Licht wird durch ein Reflektionsgitter spektral zerlegt, mittels eines Detektors erfasst und mit den für die Elemente charakteristischen Spektrallinien verglichen. Diese charakteristischen Spektrallinien sind in einer Referenzdatenbank hinterlegt. So können die in der Probe vorhandenen Elemente, die als Haupt-, Neben- und Spurenbestandteil vorkommen, analysiert werden [4].

Die Nachweisgrenzen für die ICP-AES Analysen sind, wie bei dem zuvor beschriebenen AAS - Verfahren, von der Messapparatur und der zu untersuchenden Probenmatrix abhängig. Es werden heute mit der ICP-AES Nachweisgrenzen erreicht, die für Eisen etwa bei 0,01 mg / l und für Magnesium bei etwa 30 mg/l liegen [5].

Abbildung 2 zeigt den schematischen Aufbau einer ICP-AES, in Abbildung 3 ist ein solches Messgerätesystems dargestellt.

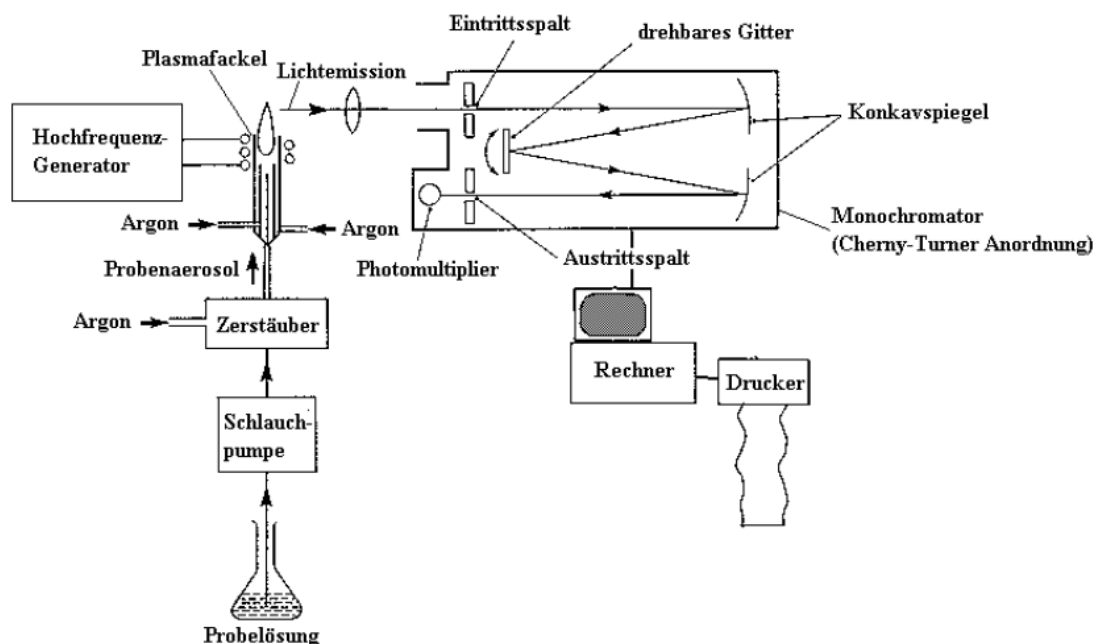


Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines ICP-AES Messplatzes [7]



Abbildung 3: Bild eines ICP-AES Messsystems

2.3 Laser Induzierte Fluoreszenz-Methode (LIF)

Bei der *Laser-Induzierten Fluoreszenz-Methode* (LIF) werden Atome optisch über einen energiereichen Laser angeregt und verursachen bei der Energieabgabe in fast allen mineralischen Rohstoffen eine Fluoreszenz, die von der Zusammensetzung des Rohstoffes und dessen Dotierung mit Spurenelementen abhängig ist. Bei der LIF wird das Material mit einem Laserlicht im UV-Spektrum angeregt. Die Energie eines absorbierten Photons hebt ein Elektron eines Atoms auf ein höheres Energieniveau. Unmittelbar nach der Anregung fällt dieses in einer oder mehreren Stufen wieder auf das Anfangsniveau zurück und emittiert dabei Strahlung mit einer längeren Wellenlänge als der des angeregten Laserstrahls. Die Fluoreszenzerscheinungen lassen sich in der Regel auf Inhomogenitäten in der Kristallstruktur des Minerals zurückführen [6]. Durch die erfassten Fluoreszenzsignaturen können Gesteinstypen oder Qualitätsgruppen identifiziert werden. Die Ergebnisse von Messungen am Material werden mit Referenzdaten online verglichen und die so ermittelten Qualitätsmerkmale dem bemusterten Material zugeordnet.

Die berührungslos arbeitenden Messgeräte ermöglichen die Qualitätskontrolle von Massengütern während des Transportes und die Steuerung nachfolgender Prozesse. Die hohe Bemusterungsfrequenz führt teilweise zu guten Ergebnissen.

Beispiele für die industrielle Nutzung der Fluoreszenz in Bergbau und Aufbereitung sind bislang noch selten und beschränken sich auf die Prospektion mit der UV-Handlampe oder auf Sortiereinrichtungen für Erze mit besonders deutlicher Fluoreszenz, wie z.B. Scheelit. Erste Geräte zur LIF-Analyse sind jedoch im Eisenerzbergwerk Kiruna in Schweden im Einsatz, wo während des Transportes zwischen Abbau und Kippstellen das phosphorhaltige Erz einer bestimmten Qualitätsklasse zugeordnet und dem Fahrer des Schaufelladers die jeweils für diese Qualitätsklasse bestimmte Kippstelle vorgegeben wird (Abbildung 4). Bei diesem Einsatzfall und weiteren Untersuchungen des Lehr- und Forschungsgebiet Betriebsmittel für die Gewinnung mineralischer Rohstoffe (BGMR) an der RWTH Aachen hat sich gezeigt, dass je nach Matrix und Element die Nachweisgrenze im günstigsten Fall bei 0,1 % und im Normalfall bei 0,5 % liegt [8].

Heute verfügbare opto-elektronische Geräte für die Anregung und Erfassung der Fluoreszenz, besonders des Lasers als Energiequelle, erweitern die Möglichkeiten zur Nutzung dieser physikalischen Materialeigenschaft.

Abbildung 4 zeigt schematisch eine LIF-Analyse-Einheit in der untertägigen Anwendung im Eisenerzwerk Kiruna in Schweden.

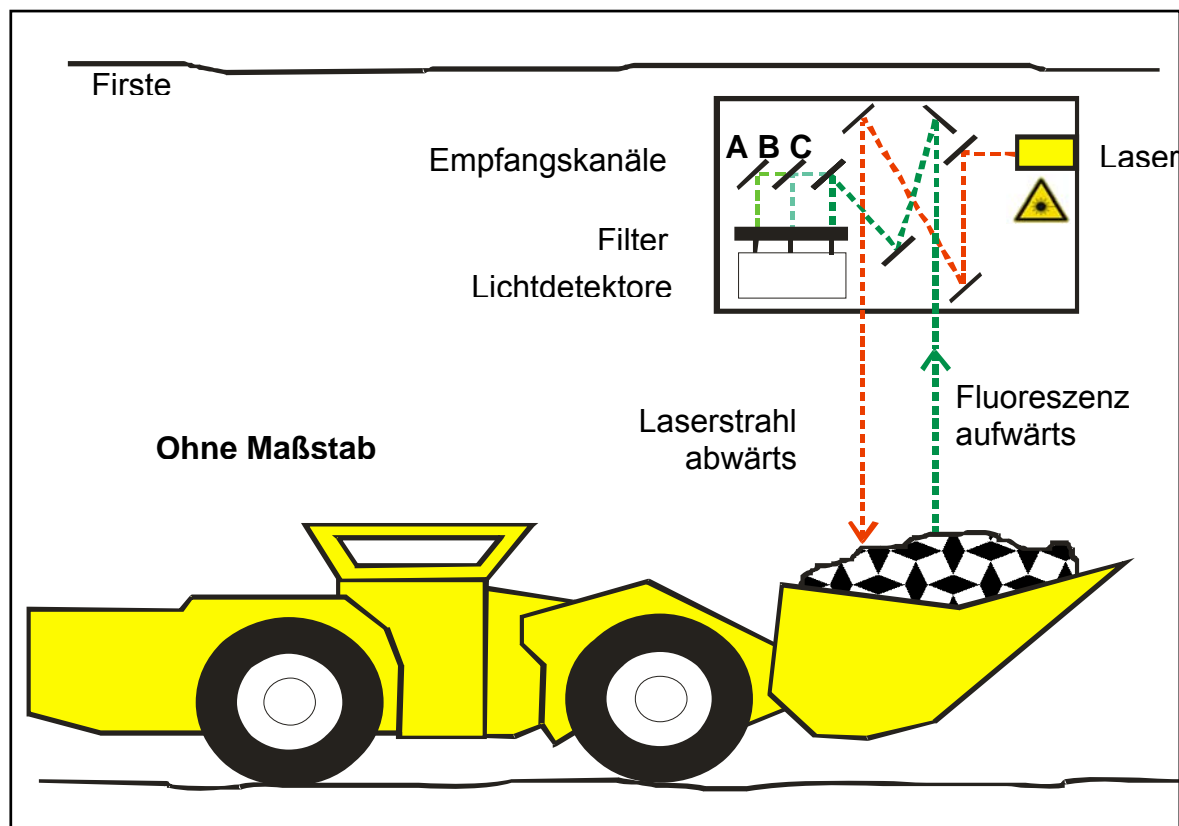


Abbildung 4: LIF-Analysator im Einsatz unter Tage, Erzbergwerk Kiruna

2.4 Glimmentladungsspektrometrie (GDS)

Der grundlegende Prozess der *Glimmentladungsspektrometrie* (**G**low **D**ischarge **S**pectrometry, GDS) basiert auf dem Prinzip der Kathodenzerstäubung durch ein Argon-Entladungsplasma, wodurch eine spezielle geometrische Anordnung des Entladungsraumes (Glimmentladungslampe) erreicht wird. Dabei werden positiv geladene Argon-Ionen aufgrund des elektrischen Feldes auf die Probenoberfläche beschleunigt. Dieses Verfahren wurde im Jahre 1968 von dem Deutschen C. Grimm eingeführt.

Beim Aufschlag auf die Oberfläche werden durch kinetische Prozesse Atome herausgeschlagen. Durch die Kathodenzerstäubung entstehen immer tiefer werdende Krater. Die Erosionsgeschwindigkeit der herausgeschlagenen Atome ist dabei eine Funktion der Entladungsbedingungen und der Elementzusammensetzung in der Probe. Die freien und angeregten Atome diffundieren in den Entladungsraum.

Dabei emittieren die verschiedenen Elemente eine für ihre Atomart charakteristische Strahlung, die über eine Optik in ein Vakuum-Gitter-Spektrometer gelangt und spektral zerlegt wird. Die einzelnen Strahlungsanteile werden mit Hilfe von sog. Photomultipliern elementabhängig gemessen. Die an den Multipliern registrierte Intensität ist proportional zum Elementgehalt der Probe [3].

Die Glimmentladungsspektrometrie wird heute routinemäßig in der Rohmetallerzeugung aller Metalle und Legierungen eingesetzt. In der Oberflächenanalytik hat sie sich zu einem Standardverfahren entwickelt. Die Messtechnik erlaubt Oberflächen- und Schichtuntersuchungen im Bereich von einigen Nanometern bis zu einigen hundert Mikrometern. Die vollchemische Analytik der Produktoberfläche bringt qualitative, tiefenabhängige Aussagen über die chemische Zusammensetzung, Schichtdicke und Massenbelegung für alle Elemente von Wasserstoff bis Uran. Anwendungsfelder des Verfahrens liegen z.B. in der Optimierung von Prozessabläufen, der Chargenkontrolle und Produktzertifizierung beim Verzinken, Galvanisieren, Metallisieren sowie bei Reinigungsvorgängen. Die Nachweisgrenze ist elementabhängig. Im besten Fall liegt sie bei 2 ppm [15] [17].

2.5 Röntgendiffraktometrie (Pulverdiffraktometrie)

Die *Röntgendiffraktometrie (XRD)* nutzt mit dem Phänomen der Beugung (Diffraktion) von Röntgenstrahlung einen völlig anderen physikalischen Effekt als die bisher beschriebenen Verfahren. In festen Substanzen sind die Atome häufig regelmäßig dreidimensional angeordnet; sie bilden ein Kristallgitter. Durch diesen geometrischen Aufbau treten innerhalb der Kristalle zueinander parallele Flächen auf, die als Netzebenen bezeichnet werden. Der Abstand zweier benachbarter Ebenen ist der so genannte Netzebenenabstand. Jede kristalline Substanz besitzt ihr eigenes, spezifisches Kristallgitter mit einem charakteristischen Ebenenabstand, durch den sie eindeutig identifiziert werden kann. Durch die ähnlichen Größenverhältnisse der Netzebenenabstände im Kristall und der Wellenlänge von Röntgenstrahlung kommt es zu einer Beugung der Strahlung an der Materie.

Die Breite der Peaks gibt Aufschluss darüber, wie homogen das Gitter im Probenvolumen ist. Die Reflektion des Kristalls wird dazu unter den apparativ zugänglichen Austrittswinkeln untersucht, wobei diese genau dem Einfallswinkel entsprechen müssen (siehe auch Abbildung 6).

In Abbildung 5 sind verschiedene Netzebenen schematisch dargestellt und Abbildung 6 beschreibt, wie die bei einem bestimmten Beugungswinkel charakteristischen Reflexe gemessen werden können.

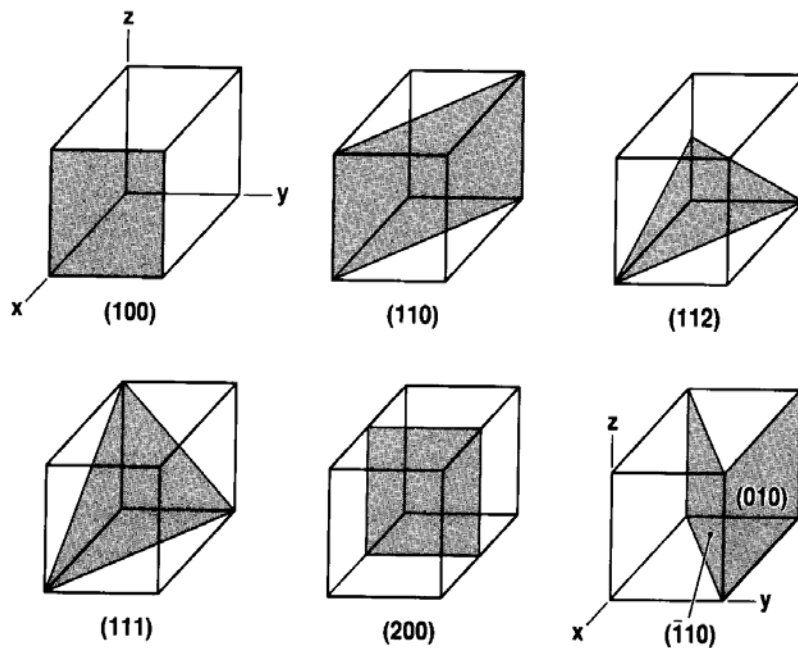


Abbildung 5: Darstellung verschiedener Netzebenenscharen

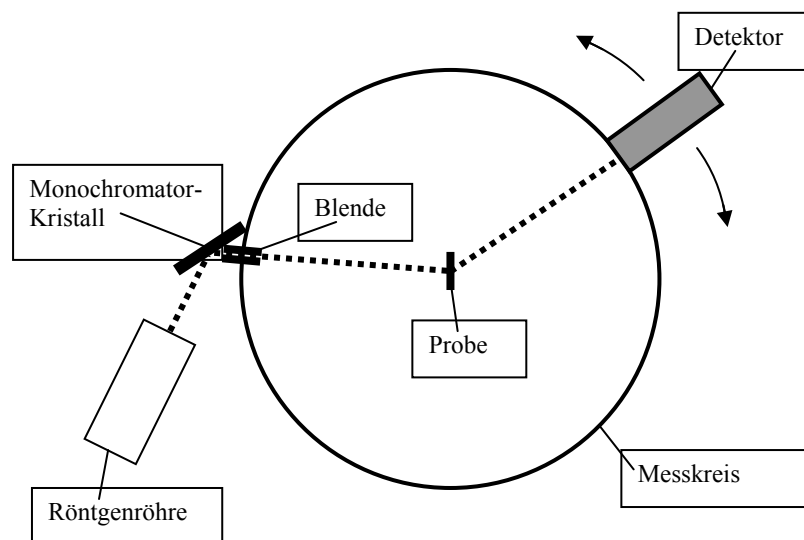


Abbildung 6: Prinzip der Messung mittels Beugung



Abbildung 7: Pulverdiffraktometrie Messeinheit

Die Pulverdiffraktometrie wird hauptsächlich dort angewendet, wo reine Veränderungen an bekannten Substanzen und Gemischen festzustellen sind [11].

Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode die Tatsache aus, dass der Umgang mit Röntgenstrahlung sicherheitstechnisch nicht unbedenklich ist. Die Röntgenspektroskopie stößt insbesondere beim Nachweis leichterer Elemente an Grenzen zudem liegen die Nachweisgrenzen relativ hoch [10]. Des Weiteren liegt die optimale Korngröße zur Untersuchung mit diesem Analyseverfahren bei $5\ \mu\text{m}$, was nur mit erhöhtem Zerkleinerungsaufwand zu erreichen ist. Um in diese Korngrößenbereiche zu gelangen, werden öfter Kugelmøhlen mit Stahlkugeln als Mahlkörper verwendet, welche wiederum die für die Messung notwendige Struktur des Teilchens zerstören können [11].

2.6 Prompt Gamma Neutron Activation Analyse (PGNAA)

Ein weiteres Analyseverfahren stellt die *Prompt Gamma Neutron Activation Analyse* (PGNAA) dar. Dieses Verfahren wird auch allgemein verständlich als „Cross Belt Analyser“ bezeichnet. In Abbildung 8 ist der Aufbau dieses Analysesystems schematisch dargestellt. Bei diesem Verfahren wird eine Stoffprobe fortlaufend mit einem Neutronenstrahl beschossen.

Trifft ein Neutron auf einen Atomkern, kommt es zu einer Absorption dieses Neutrons und damit zu einer Anhebung des Atomkerns auf eine höhere Energiestufe. Sobald die Energiezufuhr gestoppt wird, fällt der Atomkern sofort wieder in den Ausgangszustand zurück und emittiert dabei Gammastrahlung. Die einzelnen Elemente der Probe absorbieren Neutronen in unterschiedlicher Größenordnung und Energie und emittieren dadurch unterschiedlich viel Gammastrahlung. Diese Strahlung kann durch ein hochauflösendes Gammastrahlenspektroskop eingefangen und gemessen werden. Dadurch ist eine Identifizierung einzelner Elemente möglich. Hierzu werden die gemessenen Informationen mit bekannten Werten der Elemente verglichen. Zudem kann auch eine Aussage über die Konzentration der Elemente in der Probe getroffen werden.

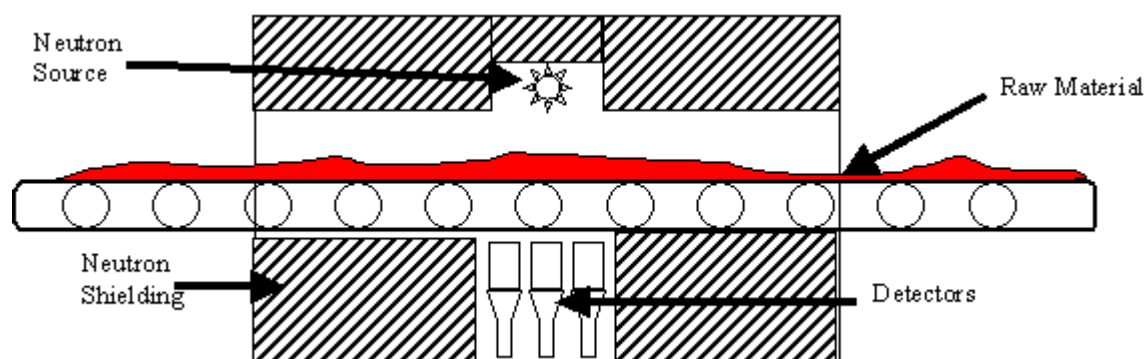


Abbildung 8: Typischer Aufbau eines Cross-Belt Analyser [14]

Ein Anwendungsfall der PGNAA ist die Online-Analyse von Braun- und Steinkohle. Die Kohle wird auf einem Förderband kontinuierlich durch das Messgerät gefahren und mit einem Neutronenstrahl beschossen. Die Detektoreinheit fängt das vollständige Strahlenspektrum ein und kann die Verteilung der einzelnen Elemente (z. B. Schwefel) in der Kohle bestimmen. Ein weiteres Beispiel ist aus der Qualitätssteuerung der Kalk- und Zementindustrie bekannt.

Zur zielgerichteten Herstellung eines qualitativ gleichmäßigen Rohmaterials wird das Haufwerk nach den Verfahrensgängen Lösen, Laden, Transportieren und Vorzerkleinern ebenfalls online analysiert. Anhand der Analysedaten werden die Betriebsabläufe der Rohstoffgewinnung und Aufbereitung koordiniert [15]. Nachteilig wirkt sich hier aber aus, dass die Analyse erst auf einem Förderband, und somit recht spät durchgeführt wird. Des Weiteren wird dieses System häufig zur Analyse von Metallgehalten, beispielsweise vor einer Haufenlaugung, eingesetzt, um auch hier die nachfolgenden Prozessparameter optimal einstellen zu können.

Die Nachweisgrenzen variieren von 0,0015 % bis zu 1 %, je nach Analyt, Modell und Messzeit der PGNAA Analyseeinheit. Je geringer die Anteile sind, die nachzuweisen sind, desto länger ist die Analysedauer.

Um beispielsweise in einem Phosphaterz einen Chromanteil von 0,0015 % (15 ppm) nachzuweisen, wird das zu analysierende Material mindestens 20 Minuten bestrahlt, bevor ein Messwert zur Verfügung steht [16]. Bei diesen niedrigen Gehalten können die Analysen nicht kontinuierlich auf einem Förderband durchgeführt werden, sondern werden an ruhendem Material vorgenommen. Abbildung 9 zeigt eine PGNAA-Analyseeinheit.



Abbildung 9: Cross Belt Analyser der Firma Thermo Electric Corp.

2.7 Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie (LIPS)

Die Laser-Induzierte Plasmaspektroskopie (LIPS) beruht auf der Atomemission aus einem Plasma, welches durch die Fokussierung eines gepulsten Laserstrahls auf ein Ziel erzeugt wird. [45].

Sie stellt eine Variante der Atomemissionsspektroskopie (AES) dar.

Der wesentliche Unterschied zwischen den zahlreichen atomspektroskopischen Techniken liegt in der Art der Anregung. Atome können mithilfe von Flammen, elektrischen Funken, Gasentladungen oder Lasern angeregt werden.

Die verschiedenen Anregungsmethoden unterscheiden sich in den Anregungsenergien und -temperaturen, welche in den jeweiligen Atomquellen erreicht werden. Im Gegensatz zu anderen Techniken wird bei LIPS dieselbe Anregungsquelle zum Materialabtrag, zur Atomisierung und zur Anregung der Analytatom eingesetzt. Bei der Laser-Induzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) dient der Strahl eines hochenergetischen, gepulsten Lasers, wie beispielsweise ein Nd:YAG-Laser zur Atomisierung und Anregung. Der Strahl wird bei der Analyse von Festkörpern auf die zu untersuchende Probenoberfläche fokussiert, wo die hohe absorbierte Energiedichte zu einem Materialabtrag, zur Atomisierung des abgetragenen Materials und zur Ionisierung der Probenatome in einer Plasmawolke führt. Dieses Plasma entsteht dadurch, dass Elektronen von niedrigen Elektronenschalen durch den Energieeintrag des Lasers auf höhere Bahnen wechseln. Dort verbleiben sie solange bis die Energiezufuhr stoppt und die Elektronen nach einer elementspezifischen Relaxationszeit ihre zuvor aufgenommene Energie in Form von Lichtquanten wieder abgeben und auf ihre Ursprungsschale zurückfallen. Das dabei entstehende intensive Leuchten, ein hörbarer Knall sowie eine leichte Druckwelle sind die Hauptcharakteristika eines Plasmas. Das emittierte Frequenzspektrum ist charakteristisch für die Zusammensetzung des untersuchten Materials und wird als Gesamtspektrum angezeigt. Dabei werden dem Kurvenverlauf die Elemente zugeordnet und aus ihrer Intensität der unterschiedlichen Peaks lässt sich der Gehalt des jeweiligen Elementes in der Probe ableiten, da die Anzahl von angeregten Atomen und Ionen im Plasma proportional zur Anzahl der Atome in der Probe ist.

Bei ausreichend hohen Laserenergien und Pulsdauern im Nanosekunden-Bereich kann im Plasma eine Leistungsdichte von einigen GW/cm^2 erreicht werden [45].

Bei heute typischen Bestrahlungsstärken von $1\text{--}30\text{ GW/cm}^2$ ist gleichzeitig im Fokus die Plasmawolke als ellipsoider Funke von etwa 1 mm Ausdehnung zu beobachten [43].

Abbildung 10 zeigt den schematischen Ablauf der Plasmaerzeugung mit den Details der Elektronenübergänge und der damit verbundenen Abgabe von Licht verschiedener Wellenlänge.

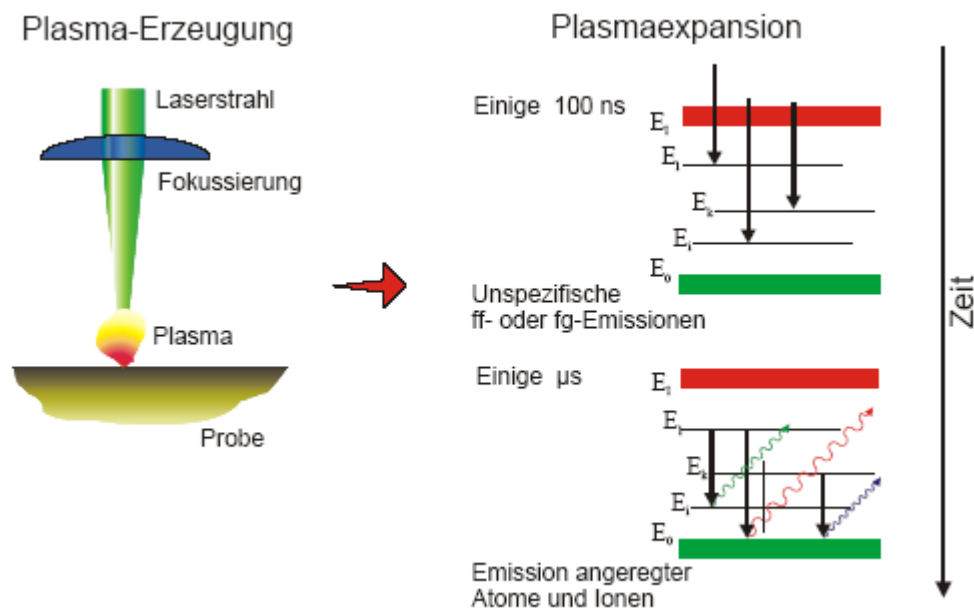


Abbildung 10: Schematischer Ablauf einer LIPS-Analyse [43]

Abbildung 11 zeigt die beschriebene Plasmawolke, die nach einem Beschuss mit einem Laser auf Messing entstanden ist.



Abbildung 11: Entstehung einer Plasmawolke

LIPS ist in vielen verschiedenen Anwendungsfällen im Einsatz und wird in einer Vielzahl von Forschungsprojekten näher untersucht. Weitere Informationen und Grundlagen zur Plasmaentstehung sowie LIPS-Anwendungen in der Praxis werden in Kapitel 3 und 4 detailliert aufgezeigt.

2.8 Auswahlkriterien der Analyseverfahren

In der nachstehenden Matrix sind die wichtigsten Eigenschaften der unterschiedlichen Analyseverfahren gemäß dem deutschen Schulnotensystem (1=Sehr Gut und 6=Ungenügend) bewertet. Dabei scheidet das Verfahren mit dem geringsten Gesamtwert am besten ab. Analog zu dieser Bewertung erschien das LIPS-Verfahren für die im Weiteren beschriebenen Untersuchungen als optimales Analyseverfahren.

	AAS	ICP	LIF	GDS	PDM	PGNAA	LIPS
Kapex	3	3	2	2	1	2	2
Opex	3	4	2	3	4	2	1
Probenvorbereitungsaufwand	3	3	1	1	6	1	1
Zeit bis Ergebnis	3	3	1	2	3	3	1
Reproduzierbarkeit	1	1	3	2	2	3	3
Messgenauigkeit	2	1	3	1	2	2	3
Anzahl der Elemente	3	1	4	3	3	2	1
Mobilität	6	6	2	3	5	3	1
<u>Summe</u>	<u>24</u>	<u>22</u>	<u>18</u>	<u>17</u>	<u>26</u>	<u>18</u>	<u>13</u>

Abbildung 12: Bewertungsmatrix der Analyseverfahren

Es sei darauf hingewiesen, dass die Werte in dieser Matrix auf Standardanalysen basieren. Bei den für Spezialanwendungen gefertigten Analysesystemen können auf Grund der Anforderungen an die Genauigkeit des Verfahrens die Kosten desselben stark variieren.

Des Weiteren kann jedes System im Laufe seiner Verwendung seinem individuellen Einsatzbereich angepasst werden und sich somit unter Umständen als optimales Messsystem etablieren.

Ausschlaggebend für die Entscheidung in dieser Ausarbeitung die Laser-induzierte Plasma Spektroskopie zu verwenden, ist die Tatsache, dass das LIPS-Verfahren schnell, unkompliziert, mobil und mit wenig anwenderspezifischem Know-how angewendet werden kann.

Außerdem besteht die Möglichkeit die Daten ohne händisches eingeben, online weltweit zu senden. Diese digitalen Informationen könnten, in Verbindung mit entsprechender Software, automatisch in Lagerstättenmodelle eingespeist werden und somit einen stets aktuellen Stand des Lagerstättenkörpers dokumentieren.

Weitere Details zur Onlineübertragung und den damit verbunden Vorteilen werden in Kapitel 4 und Kapitel 7 näher beschrieben.

3 Theoretische Grundlagen der Plasmaerzeugung

Der Startschuss zum Wettlauf um den Bau des ersten Lasers begann 1958, als zwei amerikanische Wissenschaftler einen Artikel veröffentlichten, der sich mit der Verstärkung von Mikrowellen befasste. Dieser Artikel, der sich mit der theoretischen Grundlage zum Bau eines Lasers befasste, ließ Forscher rund um den Globus Versuche starten, den Laser zu realisieren [19].

Der weltweit erste funktionsfähige Laser wurde 1960 gebaut und war ein Rubin-Laser und gehört neben dem Glas-, Korund- oder YAG-Laser zur Klasse der Festkörperlaser. Seitdem wurden zahlreiche neue, immer stärkere Lasersysteme entwickelt, vor allem in den Fachgebieten der Medizin, der Naturwissenschaften und der Materialbearbeitung [19].

Diese Lasersysteme sind, neben dem im Weiteren beschriebenen Festkörperlaser Nd:YAG, Gas-, Farbstoff-, Farbzentren-, Halbleiter- und Freie Elektronen Laser (LEF), welche jedoch nicht näher dargestellt werden; die Nennung dient an dieser Stelle lediglich der Vollständigkeit.

Der Laser (**L**ight **A**mplication by **S**timulated **E**mission of **R**adiation) ist auch im Alltag, beispielsweise bei CD- und DVD-Spielern oder auch in Scannerkassen in Supermärkten nicht mehr wegzudenken.

Die Funktion eines Lasers beruht auf der Verstärkung von Licht. Mit dieser Aussage ist die Notwendigkeit zur Beschreibung der Entstehung von Licht gegeben, um das Phänomen des Lasers näher betrachten und verstehen zu können [24].

3.1 Entstehung von Licht

Licht ist elektromagnetische Strahlung, eine Welle aus oszillierenden elektromagnetischen Feldern. Das menschliche Auge kann nur Licht mit Wellenlängen von etwa 380 nm (violette Licht) bis 780 nm (rotes Licht) wahrnehmen (siehe Abbildung 13).

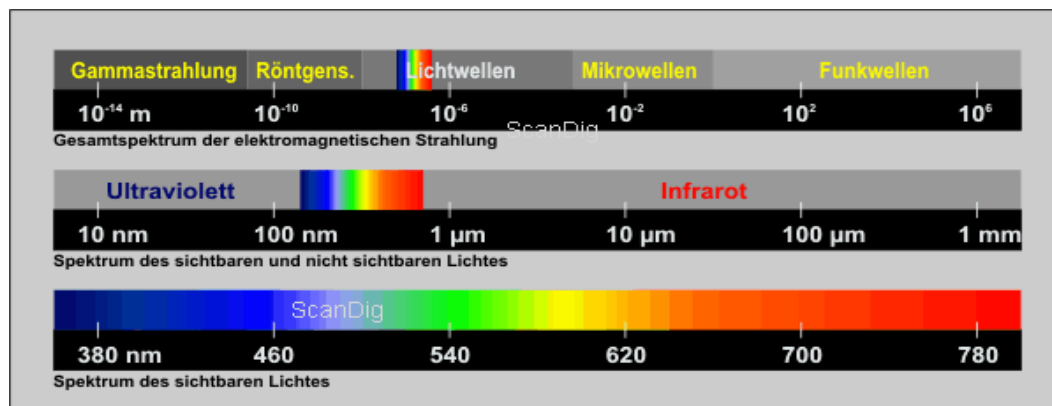


Abbildung 13: Zahlenstrahl der elektromagnetischen Wellen mit Darstellung des für das menschliche Auge sichtbaren Bereiches [20]

Zur weiteren Beschreibung von Licht zeigt folgende Abbildung den Verlauf einer Wellenlänge.

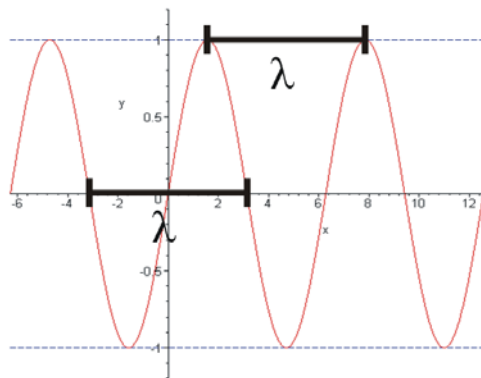


Abbildung 14: Darstellung einer Wellenlänge an einer Sinusfunktion [20]

Die Wellenlänge λ beschreibt die räumliche Ausdehnung zweier Maxima in einer Momentaufnahme einer Welle.

Die Frequenz beschreibt, wie oft ein Ereignis (hier: Durchlauf / Abstand zweier Wellenlängenmaxima) innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls auftritt.

Wellenlänge und Frequenz stehen über die Gleichung [22]

$$\lambda \cdot \nu = c$$

in Beziehung.

Darin sind:

c = Lichtgeschwindigkeit mit dem Zahlenwert $2,9979 \cdot 10^8$ m/s

λ = Wellenlänge einer Kurve, bzw. Lichtes in m

ν = Frequenz in 1/s

Nach der Quantentheorie kann Licht nicht nur als Welle sondern auch als ein Strom von Teilchen aufgefasst werden, die Photonen genannt werden [22].

Photonen sind die Träger des Lichtes. Je intensiver das Licht, umso mehr Photonen befinden sich im Lichtstrahl. Sie besitzen eine definierte Energie, welche ausgedrückt werden kann durch die Formel [22]

$$E = h \cdot \nu$$

mit

h = Planck'sches Wirkungsquantum mit dem Zahlenwert $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js

ν = Frequenz des Lichtquants in 1/s

Atome bestehen, nach dem von Niels Bohr 1913 entwickelten Atommodell, aus einem positiv geladenen Kern mit mehreren umkreisenden Elektronen.

Sowohl die elektrische Anziehungskraft des positiven Kerns und der negativ geladenen Elektronen als auch die Zentrifugalkraft zwingen die Elektronen auf Kreisbahnen. Diese Bahnen sind keine willkürlichen sondern Bahnen mit bestimmter Bahnenergie [23].

Diesem Bohr'schen Postulat wurden später kleine Mängel und nicht uneingeschränkte Gültigkeit nachgewiesen. Dennoch ist dieses Atommodell gemäß Abbildung 15 gut geeignet, die Absorption bzw. die Emission zu erläutern.

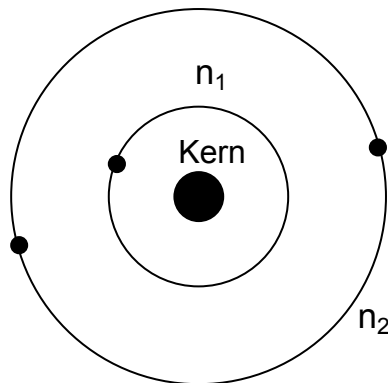
Energieschalen $n_1; n_2$ 

Abbildung 15: Atommodell nach Bohr

Die Energie E der verschiedenen Bahnen ist abhängig von der Hauptquantenzahl n und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [24].

$$E_n = -E_0/n^2$$

Aus obiger Gleichung folgt, dass die innerste Bahn ($n=1$) die geringste Energie besitzt, und somit Energie zugeführt werden muss, damit Elektronen auf höhere Bahnen, $n=2$, $n=3$..., gelangen können.

Genau umgekehrt verhält es sich, wenn Elektronen von höheren Bahnen auf niedrigere Bahnen gelangen. Sie geben hierbei Energie ab. Diese Übergänge von einem Energiewert zu einem anderen sind die Ursachen für die Entstehung des Lichtes.

Sobald Energie zugeführt wird, spricht man von einer Anregung der Atome.

Albert Einstein hat im Jahre 1917 den Begriff der stimulierten bzw. der induzierten Emission eingeführt und damit die Grundlage der Laserphysik geschaffen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass bei der Wechselwirkung von Licht und Atomen bzw. Molekülen drei unterschiedliche Prozesse auftreten [24].

Diese werden im folgenden Kapitel näher erläutert.

3.1.1 Absorption und Emission

3.1.1.1 Absorption

Wird ein Elektron auf einer inneren Schale E_1 , d. h. ein Elektron mit weniger Energie als eines auf der äußeren Schale E_2 von einem Photon getroffen, kann es vorkommen, dass dieses Elektron die komplette Energie aufnimmt und so auf eine höhere Schale, das heißt auf ein höheres Energieniveau angehoben wird.

Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Vorgang so abläuft, steigt mit der Übereinstimmung der Energien E_1 und E_2 , jeweils beschrieben mit: $E=hc/\lambda$, wobei $c/\lambda = \nu$ und der Energiedifferenz $\Delta E_{12}=E_2-E_1$ [26].

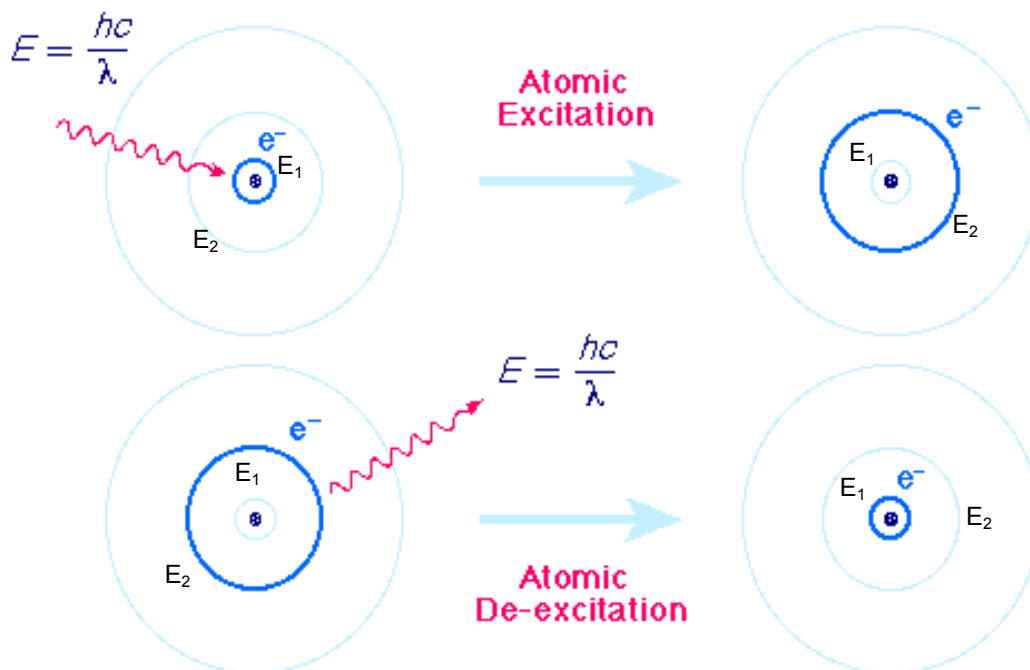


Abbildung 16: Aufnahme bzw. Abgabe von Energie [25]

Die Absorptionswahrscheinlichkeit, das heißt die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron auf der höheren Schale Platz findet, ist am größten, wenn das auftreffende Lichtquant die Resonanzfrequenz ν hat und sich daraus folgende Gleichung ableitet [26]

$$\nu = \Delta E_{12}/h.$$

Des Weiteren hängt die Wahrscheinlichkeit des Absorptionsprozesses von der Anzahl der im unteren Energieniveau befindlichen Elektronen, das heißt der spektralen Energiedichte $\delta(\nu)$, ab.

Die Energiedichte beschreibt die Energie pro Volumen- und Frequenzeinheit bei der Resonanzfrequenz.

Wird nun die Anzahl der Elektronen betrachtet, welche pro Zeiteinheit ein Photon absorbieren und in ein Energieniveau E_2 übergehen, ergibt sich eine Übergangsrate dN_1/dt [26].

$$dN_1/dt = -B_{12}N_1 \delta(\nu)$$

B_{12} ist der Proportionalitätsfaktor und vom betrachteten System abhängig. Dieser Proportionalitätsfaktor wird auch als Einstein-Koeffizient der induzierten Absorption bezeichnet.

Das negative Vorzeichen von B verdeutlicht, dass durch eine Absorption Atome angeregt werden und das untere Energieniveau verlassen.

3.1.1.2 Spontane Emission:

Die Umkehrung der Absorption wird als spontane Emission bezeichnet. Befindet sich ein Elektron im angeregten Zustand, z. B. in Abbildung 16 auf der Energiebahn E_2 , kehrt es irgendwann auf seine „Ursprungsschale“ E_1 zurück.

Dies geschieht ohne äußeren Einfluss. Der Zeitpunkt, wann ein einzelnes Elektron auf seine Ursprungsschale zurückfällt, ist nicht festzulegen oder zu berechnen.

Bei einer genügend großen Anzahl von Elektronen kann jedoch ein charakteristischer Mittelwert τ angegeben werden, der im Normalfall bei etwa 10^{-8} Sekunden liegt.

Für die Übergangsrate gilt: dN_2/dt gilt [24].

$$dN_2/dt = -1/\tau_{12}N_2$$

Der Kehrwert der mittleren Lebensdauer $1/\tau_{12}$ wird als Einstein-Koeffizient der spontanen Emission bezeichnet und mit dem Buchstaben A_{21} beschrieben.

3.1.1.3 Stimulierte Emission:

Stimulierte Emission oder induzierte Emission nennt man den Übergang eines Elektrons von einem höheren Energieniveau zu einem niedrigeren. Dabei wird ein Photon emittiert, welches durch ein anderes ausgelöst wurde. Das induzierte Photon bleibt bei diesem Vorgang erhalten.

Das emittierte Photon hat die gleiche Wellenlänge, Phase, Polarisation und Ausbreitungsrichtung wie das induzierte Photon. Daher wird durch induzierte Emission verstärkt Licht bestimmter Eigenschaften freigesetzt [26].

Die erwähnte induzierte Emission ist, wie bei der Absorption, abhängig von der Anzahl der Elektronen auf der energiereichsten Schale und der spektralen Energiedichte $\delta(\nu_{21})$. Daraus folgt für die Übergangsrate dN_2/dt vom Zustand E_2 zu E_1 :

$$dN_2/dt = -B_{21}N_2 \delta(\nu_{21})$$

B_{21} wird als Einstein-Koeffizient der induzierten Emission bezeichnet [26].

Die stimulierte Emission ist eine Grundvoraussetzung des Lasers [27], die Funktionsweise wird in Abbildung 17 schematisch mittels eines gepumpten Lasers verdeutlicht.

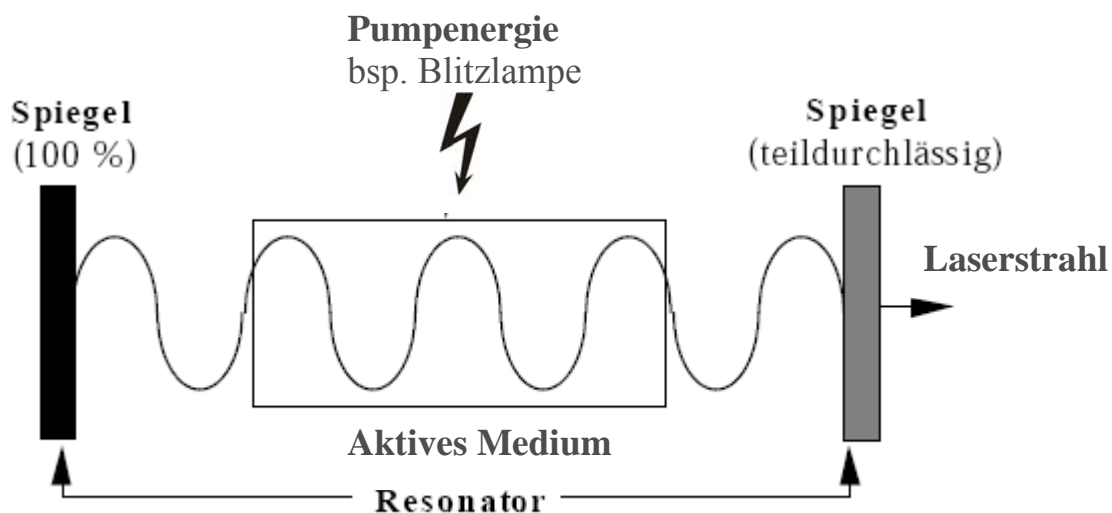


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Lasers

Wird nun davon ausgegangen, dass sich in einem abgeschlossenen System n Elektronen befinden, n_1 im energiearmen und n_2 im energiereichen Zustand, und sich eine Lichtwelle mit der spektralen Energiedichte $\delta(\nu_{21})$ darin fortbewegt, wird die Lichtwelle auf der Wegstrecke dz durch stimulierte Emission verstärkt und durch Absorption geschwächt.

Die Welle bewegt sich mit der Lichtgeschwindigkeit c fort und es gilt deswegen:

$$dt=dz/c$$

Eingesetzt in o. g. Gleichung der Übergangsrate ergibt sich:

$$dN_2=B_{21}N_2 \delta(\nu_{21})dz/c$$

Das heißt es entstehen dn_2 neue Photonen.

Zur gleichen Zeit absorbieren dn_1 Atome ein Photon, so dass gilt:

$$dN_1=B_{12}N_1 \delta(\nu_{21})dz/c$$

Wird n_2-N_1 durch ΔN ersetzt, ergibt sich dadurch die Änderung der Photonenzahl ΔQ auf der Strecke dz durch folgende Gleichung:

$$dQ/dt = B_{21}\Delta N \delta(\nu_{21})1/c$$

Es sind also drei Fälle denkbar:

- $\Delta N < 0$: die Absorption ist größer als die induzierte Emission, das Licht wird geschwächt.
- $\Delta N = 0$: Die Anzahl der Absorptionen ist gleich der Anzahl der Emissionsprozesse. Sollte dieser Fall eintreten, wird er als Transparenz bezeichnet und die Lichtwelle bleibt unbeeinflusst.
- $\Delta N > 0$: Die Lichtwelle wird verstärkt, die induzierte Emission überwiegt (Inversion) [26].

Abbildung 18 zeigt grafisch die Änderung der Photonenzahl Q in Abhängigkeit der Übergangsraten der zwei Energiezustände.

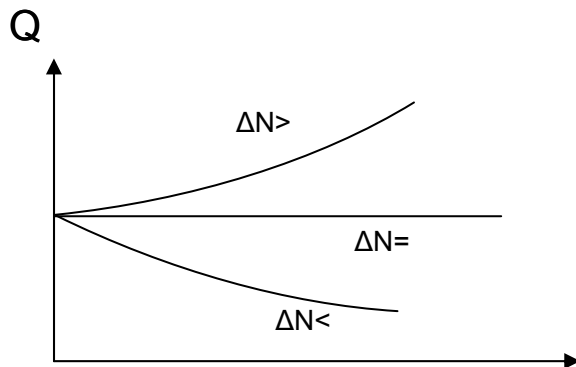


Abbildung 18: Schematische Darstellung der Photonenanzahl beim Durchgang von Materie [27]

3.1.2 Das Plasma

Die Bezeichnung Plasma geht auf Irving Langmuir zurück und wird häufig als vierter Aggregatzustand bezeichnet.

Als Plasma wird in der Physik ein (teilweise) ionisiertes Gas bezeichnet, das zu einem nennenswerten Anteil freie Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen enthält [29].

Dadurch sind Plasmen elektrisch leitend.

Zu den Ladungsträgern kommt eine Vielzahl angeregter Molekülzustände hinzu, die unter Abgabe von elektromagnetischer Strahlung zum Grundzustand zurückkehren. Dieses Phänomen erzeugt das charakteristische Leuchten eines Plasmas [37].

Plasmen können als natürliche Zustände auftreten, wie beispielsweise bei der Sonne, beim Sonnenwind, bei Blitzen und Polarlichtern oder als künstlich hergestellte Plasmen, wie in Energiesparlampen, Bogenlampen, beim Schweißen oder in Plasmabildschirmen [42].

Unabhängig von der Entstehung bestehen Plasmen überwiegend aus positiven Ionen, freien Elektronen, Atomen und Molekülen.

Die zur Plasmaerzeugung notwendige Energie kann auf unterschiedliche Weise zur Verfügung gestellt werden, nämlich durch:

1. Thermische Anregung, etwa durch chemische oder nukleare Reaktion,
2. Strahlungsanregung, z. B. durch einen Laserstrahl,
3. Elektrostatische Felder, wie Gleichspannung, Drahtexplosion oder Pincheffekt,
4. Elektromagnetische Felder der kapazitiven-, induktiven- oder Mikrowellenstrahlung [30]

Neben der Einteilung der Plasmen bezüglich ihrer Entstehung unterscheidet man bei diesen auch thermische (heiße) und nichtthermische (kalte) Plasmen [37].

Die thermischen Plasmen stehen im thermodynamischen Gleichgewicht, alle Teilchen weisen eine annähernd gleich hohe Energie auf und das Plasma wird als „heiß“ empfunden.

Der Druck des Gases bei einem thermischen Plasma ist relativ hoch, dadurch ist die Anzahl der Zusammenstöße der einzelnen Teilchen, ob neutrale oder geladene, angeregte oder nicht angeregte, hoch. Durch diese Aktivität der Teilchen wird die Übertragung der Energie positiv beeinflusst.

Die nichtthermischen Plasmen entstehen bei geringen Drücken, wodurch die freie Weglänge, die die Elektronen zurücklegen müssen, verhältnismäßig groß ist, was wiederum dazu führt, dass die Energieübertragung gering ist.

Makroskopisch betrachtet läuft dieser Prozess bei Zimmertemperatur ab. Es gibt aber sehr wohl einzelne Elektronen mit sehr großen Energien bzw. Temperaturen bis zu 10^5 °C, die dadurch zur Induktion von chemischen Reaktionen an den Materialoberflächen im Stande sind [37].

Nachstehend sind Beispiele von natürlichen und künstlich erzeugten Plasmen dargestellt.

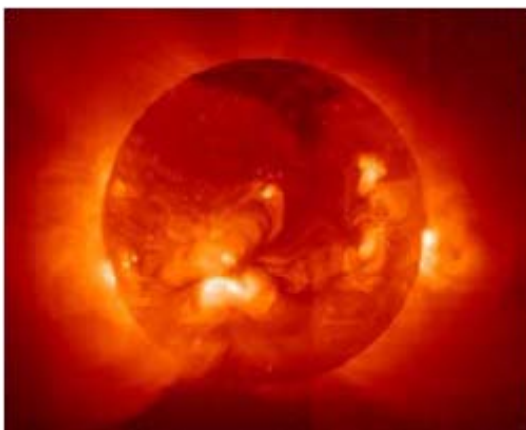


Abbildung 19: Ein natürliches Plasma; die Sonne [45]



Abbildung 20: Ein natürliches Plasma; das Polarlicht [45]



Abbildung 21: Ein künstlich erzeugtes Plasma auf einer Materialprobe [31]

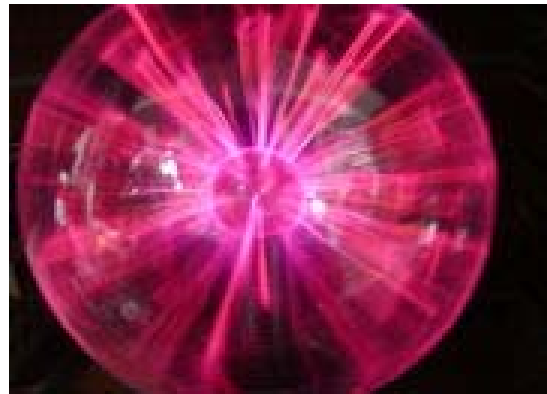


Abbildung 22: Ein künstlich erzeugtes Plasma [44]

3.1.2.1 Erzeugung und Eigenschaften von Plasma

Ein Plasma kann nur durch äußere Energiezufuhr entstehen bzw. durch die ständige Zuführung von Energie erhalten bleiben. Solange die zugeführte Energie zur Plasmabildung ausreicht, handelt es sich um ein so genanntes stationäres oder Langzeitplasma.

In diesem Fall ist das Plasma, bedingt durch die hohe Ladungsdichte, die in Ladung pro Volumen oder Coulomb pro Kubikmeter (Größenordnung 10^{12} bis etwa 10^{21} C/m³) angegeben wird, elektrisch leitend und es entsteht ein elektromagnetisches Mikrofeld.

Plasmen sind normalerweise quasineutral, d.h. die Netto-Ladungsdichte ist sehr klein im Vergleich zur Elektronendichte. Ausnahmen hierfür finden sich nur in der Randzone des Plasmas.

In Abbildung 23 sind die verschiedenen Zonen eines Plasmas dargestellt.

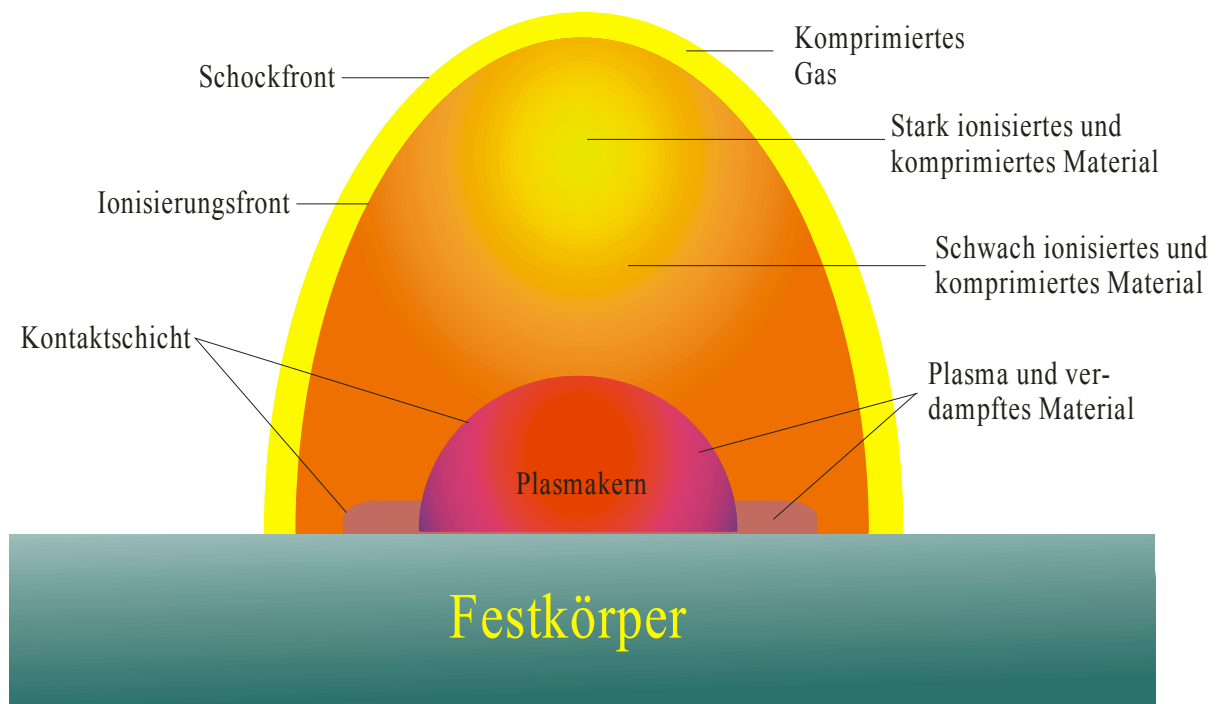


Abbildung 23: Die verschiedenen Zonen innerhalb eines Plasmas [43]

Das für den Menschen sichtbare Leuchten des Plasmas entsteht durch die Rekombination (Umkehrprozess der Ionisation) emittierter elektromagnetischer Strahlung und reicht vom IR- bis zum UV-Bereich (etwa 300 -700 nm) [32].

Ein Plasma wird durch die vorhandenen Spezies, wie Elektronen, positive und negative Ionen, neutrale Atome sowie neutrale und geladene Moleküle, charakterisiert.

Weiterhin sind die Dichten und Temperaturen sowie die räumliche Struktur, insbesondere Ladung und Ströme bzw. elektrische und magnetische Felder, wichtige Eigenschaften eines Plasmas, die auch als innere Eigenschaften bezeichnet werden [33].

Die äußeren Eigenschaften werden durch die zur Plasmaanregung notwendige, von außen eingekoppelte Energie, wie die Spannung oder die Pulsenergie des Lasers definiert.

Ein Plasma entsteht durch die Zufuhr von Energie, das Leuchten durch eine Wechselwirkung von Ionisations- und Rekombinationsprozessen. Die von außen zugeführte Energie wird durch inverse Bremsstrahlung und weitere Photonenprozesse absorbiert.

Bei allen Fragestellungen der Plasmaphysik ist das Wissen um den Ionisationsstand der betrachteten Atome von großer Bedeutung.

Im Speziellen sind die Abhängigkeiten der Temperatur und des Druckes von der Elektronendichte $N_e(T,p)$, Ionendichte $N_i(T,p)$ und Atomdichte $N_a(T,p)$ zu nennen.

Diese Dichten sind durch die Saha-Eggert-Gleichung, das Dalton-Gesetz und die Quasineutralitätsbedingung gegeben [45].

Die Saha-Eggert-Gleichung, benannt nach dem indischen Atomphysiker Meghnad Saha, sagt aus, dass Atome, je häufiger sie kollidieren und damit vereinzelt ionisiert werden, desto höher ist die Temperatur. Dabei werden ein oder mehrere Elektronen, die sich normalerweise auf festen Umlaufbahnen um den Atomkern bewegen, aus dem Atom herausgelöst und formen ein Elektronengas. Dieses Gemisch aus Elektronen, Ionen und neutralen Atomen bildet das Plasma [51].

Die Saha-Eggert-Gleichung beschreibt außerdem das Ionisationsgleichgewicht zwischen den Elektronen, Ionen und Atomen und wird durch folgende Formel beschrieben:

$$K_i(T_e) = \frac{n_{ion} \cdot n_e}{n_{at}} = 2 \cdot \frac{Z_{ion}(T_e)}{Z_{at}(T_e)} \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_e \cdot k \cdot T_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-(E_i / kT_e)}$$

Darin sind:

K_i :	Ionisations-Gleichgewichtskonstante
k :	Boltzmann-Konstante in J/K
$Z_{at}(T_e)$:	innere Zustandssumme der Atome
$Z_{ion}(T_e)$:	innere Zustandssumme der Ionen
m_e :	Elektronenruhemasse in kg
T_e :	Elektronentemperatur in K
E_i :	Ionisierungsenergie in eV/Atom
h :	Planck'sche Konstante in Js

[57]

Um alle drei unbekannten Dichten n_e , n_i , n_a zu charakterisieren, wird hier zudem das Dalton-Gesetz:

$$p = (n_e + n_0 + n_i)kT$$

und die Quasineutralitätsbedingung

$$n_e = n_i$$

beschrieben.

Mit:

n_e :	Elektronendichte in cm^{-3}
n_i	Ionendichte in cm^{-3}
n_0 :	Dichte der Neutralatome in cm^{-3}
k :	Boltzmann-Konstante in J/K
T :	Temperatur in K

Der Ionisationsgrad (Bruchteil der ionisierten Atome), der mit steigender Temperatur zunimmt, ist für die Verwendung von Plasma-basierenden-Messsystemen sehr wichtig.

Die Elemente, hier X genannt, die durch ein Plasma abgebildet werden, können mehrere Formen aufweisen. XO für Moleküloxide, X(I) für neutrale Atome, X(II) für einfach ionisierte Atome usw..

Die Bildung oder das Vorhandensein von mehreren Formen, wie XO, X(I) und X(II)...., hängt im Wesentlichen von der Temperatur des Plasmas ab [45].

In fast allen, unter normalen atmosphärischen Bedingungen ablaufenden Anwendungen des Laser-Induzierten Plasmas, sind die unterschiedlichsten Grade der Ionisation anzutreffen.

In der vorliegenden Arbeit wurde bei der Auswahl der Wellenlängenlinien der zu identifizierenden Elemente versucht, untereinander die gleichen Ionisationsgrade zu verwenden. Die sichersten Ergebnisse entstehen bei Verwendung so genannter atomarer Linien mit möglichst gleichen Energieniveaus.

Die Elektronendichte n_e muss einen kritischen Wert erreichen, damit ein Plasma gezündet werden kann. Allgemein gibt die Formel

$$n_e = \frac{m_e 4\pi^2 \nu_L^2}{\epsilon_0 e^2}$$

mit

n_e :	Elektronendichte in cm^{-3}
m_e :	die Elektronenmasse in kg
ν_L :	Laserfrequenz in Hz
ϵ_0 :	Vakuumdielektrizitätskonstante in F/m
e :	Elementarladung in C

[47]

einen guten Anhaltspunkt für die dafür notwendige Elektronendichte.

Für Laser mit ns-Pulsbreiten beträgt die kritische Elektronendichte typischerweise 10^{18} cm^{-3} . Bei dieser Elektronendichte erfolgt eine totale Absorption der Laserstrahlung über inverse Bremsstrahlung. Die Absorption verursacht eine Beschleunigung der Elektronen und dadurch eine größere Anzahl an Zusammenstößen mit Atomen (Ionisationskaskade).

Die Bildung neuer Elektronen bewirkt eine Erhöhung der potentiellen Energie. Zum Ausgleich expandiert die Plasmawolke in Form einer Druckwelle mit Geschwindigkeiten von 100 m/s (für $p > 100 \text{ Pa}$).

Während der Absorption durch Elektronen in der Plasmawolke wird die Massenablation durch diese verhindert. Durch die Expansion wird die Elektronendichte wieder verringert und der Laserstrahl kann die Elektronenwolke wieder durchdringen ohne absorbiert zu werden. Dieser Zyklus der Absorption und Ablation hat zur Folge, dass ab einer bestimmten Bestrahlungsstärke ($10^8 - 10^{10} \text{ W/cm}^2$) eine Sättigung von Elektronendichte und Temperatur durch dieses dynamische Gleichgewicht zwischen thermischer und kinetischer Energie vorliegt, welches mit dem Laserpuls endet [48] [49].

Voraussetzung für einen solchen Sättigungseffekt ist eine wesentlich geringere Zeitdauer des thermischen Ausgleichs als für die Ausdehnung.

Die strahlende und nicht strahlende Relaxation setzt noch während des Laserpulses ein. Während der Bestrahlungsdauer ist die Elektronendichte noch so hoch, dass die Signalintensitäten der Emissionslinien im Vergleich zur uncharakteristischen Strahlung aus Ion-Elektron-Wechselwirkungen und Absorptionen freier Elektronen (Rekombinations- und Bremsstrahlung) vernachlässigt werden können.

Da die Rekombinations- und die Bremsstrahlung kürzere Lebensdauern haben als die elementspezifischen Emissionen, kann durch eine zeitaufgelöste Detektion ein höheres Signal-zu-Rausch-Verhältnis realisiert werden. Prinzipiell hängen die zeitlichen Parameter vor allem von der Verzögerung der Integrationszeit und die Integrationsdauer von den jeweiligen Elementen und der Matrix ab. Sie müssen für jede Probe optimiert werden.

Die Temperaturen in einem Plasma können je nach Anwendung bis zu 20.000 K erreichen und beschreiben damit gleichzeitig, dass bei jeder Plasmabildung einige Mikrogramm Material in den gasförmigen Zustand übergehen [36].

Die Bestimmung der Plasmatemperatur kann entweder mit Hilfe einer grafischen Auftragung, basierend auf der Boltzmann- und Saha-Eggert-Gleichung, erfolgen oder es bedarf einer komplexen Auflösung dieser genannten Gleichungen. Heute sind bereits erste mathematische Verfahren zur Elementbestimmung in Anwendung, die auf der Berechnung verschiedener Plasmatemperaturen basieren. [38].

4 Allgemeines zur Laser-Induzierten Plasma Spektroskopie

4.1 Kenntnisstand der Literatur

Die Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie (LIPS) (bzw. die Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) im englischen Sprachgebrauch) beschreibt das Phänomen der Plasmaerzeugung mittels Laser und stellt eine Variante der Atomemissionsspektrometrie (AES) dar.

G. Kirchhoff und R. W. Bunsen haben in der Mitte des 19. Jahrhunderts in den von ihnen durchgeführten Spektralanalysen gezeigt, dass jedes Element unter geeigneten Bedingungen ein charakteristisches Spektrum aussendet.

Hierdurch wurden die Grundlagen geschaffen, aus dem Spektrum einer emittierenden Lichtquelle auf die chemischen Elemente einer Materialprobe schließen zu können [60].

Bei der AES wird die Probe zunächst atomisiert, gleichzeitig erfolgt durch diese Atomisierung oder durch weitere Energiezufuhr eine Anregung der Probenatome. Durch strahlungslose oder strahlende Relaxationen kehren die Atome aus den angeregten Zuständen wieder in ihren Grundzustand zurück. Die Wellenlänge der dabei ausgesandten elektromagnetischen Strahlung, der Emission, ist elementspezifisch.

Die Linienintensitäten spiegeln quantitativ den Gehalt der Probenelemente wider. Somit kann die AES zur Multielementanalyse von Proben in beliebiger Matrix verwendet werden.

Der wesentliche Unterschied zwischen den zahlreichen atomspektroskopischen Techniken liegt in der Art der Anregung. Atome können mithilfe von Flammen, elektrischen Funken, Gasentladungen oder Plasmen angeregt werden.

Diese verschiedenen Anregungsmethoden unterscheiden sich in den Anregungsenergien und -temperaturen, welche durch die jeweiligen Atomquellen erreicht werden.

Bei der Laser-induzierten Plasmaspektroskopie (LIPS) dient der Strahl eines hochenergetischen, gepulsten Lasers zur Atomisierung und Anregung [43].

Der Einsatz eines Lasersystems für die Spektralanalyse durch Materialverdampfung und Plasmaemission verlangt eine Charakterisierung und Optimierung der experimentellen Parameter.

Diese Parameter sind dabei so zu wählen, dass genügend Material in den Plasmazustand überführt wird, um ausreichende Linienintensitäten zu gewährleisten. Dabei darf es jedoch nicht zu einer Sättigung der Intensitäten oder zur Selbstabsorption kommen [33].

Es werden zurzeit Versuche durchgeführt, bei denen Hardware-Parameter der Versuchseinheit verändert werden. So zum Beispiel in [34], wo die Wellenlängen des Lasers bei verschiedenen Versuchen verändert wurden. Es wurden Versuche auf einer Aluminiumoberfläche durchgeführt und die Elektronendichte und Plasmatemperatur gemessen. Bei den Untersuchungen, die in [35] durchgeführt wurden, sind Spektrometer-Optimierungen umgesetzt worden, um die Empfindlichkeiten der Messungen zu erhöhen. Hier wurde anstatt des Czerny-Spektrometers ein Echelle-Gitter-Spektrometer eingesetzt, was die Messempfindlichkeit positiv veränderte.

Bei der LIPS ist die Empfindlichkeit von verschiedenen Faktoren abhängig, wie der Zeitverzögerung der Spektrenaufnahme gegenüber dem Laserpuls (delay), der Pulsenergie, der Laserwellenlänge und der Matrix des zu untersuchenden Stoffes. Darüber hinaus kommt es auf den chemischen und physikalischen Zustand des zu analysierenden Material an [45].

Das Messverfahren mit LIPS wurde speziell in den letzten zwanzig Jahren intensiv weiterentwickelt. Dies liegt hauptsächlich an der schnellen Verfügbarkeit der Analyseergebnisse, da keine aufwendige Probenvorbereitung erforderlich ist.

Ein weiterer großer Vorteil ist die Möglichkeit, in situ Elementarmessungen durchführen zu können ohne dass eine händische Aufnahme des Probenmaterials notwendig ist. Somit können Messwerte erzielt werden, auch wenn das zu beprobende Material einige Meter entfernt ist [61].

Gerade wegen dieser genannten Eigenschaften des LIPS führen die Vorteile der LIPS-Analyse immer häufiger zur Anwendung dieses Verfahrens.

Die einfache Oberflächenanalyse mit LIPS zeigt in verschiedensten Anwendungen Vorteile.

Eine Elementaranalyse mit LIPS wird bei unterschiedlichen Anwendungen, wie beispielsweise in der Metallurgie, der Umweltanalytik, der Archäologie oder der Medizin eingesetzt, wenn Aussagen über die qualitative Elementzusammensetzung gefordert sind [39], [40], [41].

Speziell in der Metallurgie wird dieses System als Multianalyse zur Bestimmung der Zusammensetzung von Metallschlacke eingesetzt.

Aufgrund der Homogenität der Metallschlacke bedarf es keiner weiteren Probenvorbereitung. Im Bereich der Umweltanalytik wird LIPS häufig dort verwendet, wo Spurenelemente erkannt werden müssen, ohne dass dabei in aufwendiger Art und Weise korrekte Probennahmeverfahren durchgeführt werden müssen, um Elemente im Bereich von 1000 bis 10000 ppm nachweisen zu können.

LIPS hat sich hier als System etabliert, welches Hinweise auf ein Vorhandensein von zu detektierenden Elementen aufzeigt und Informationen für evtl. weitere Analyseverfahren bereitstellt.

In der Archäologie wird der immense Vorteil der zerstörungsfreien Analyse ausgenutzt. Ohne dass eine Entnahme von Probenmaterial und damit eine Zerstörung des Prüfkörpers notwendig ist, können mittels LIPS detaillierte Ergebnisse über die Zusammensetzung der archäologischen Funde erhalten werden. Darüber hinaus existieren Publikationen über LIPS-Anwendungen, in denen über die nachträgliche Analyse von Betonaußenwänden sowie über Untersuchungen menschlicher Knochen und Zähne auf Spuren von Umweltgiften berichtet wird [65][22].

Ein ganz aktuelles Anwendungsgebiet ist im Bereich der Terrorbekämpfung zu finden. Dort werden verdächtige Stoffe auf Sprengstoffspuren untersucht. Dies wird sowohl in der zivilen Sicherung der Luftfahrt als auch im militärischen Bereich eingesetzt. Dort werden an Eingängen, Türen oder Klinken mittels LIPS-Untersuchungen getätigt, die helfen heraus zu finden, ob beispielsweise eine Person mit Sprengstoff in Berührung gekommen ist.

Bei allen erwähnten Anwendungen ist von großem Vorteil, dass dieses Messsystem keinen direkten Kontakt mit der zu messenden Materialprobe benötigt und darüber hinaus zerstörungsfrei und in situ messen kann.

Weiterhin werden LIPS-Untersuchungen unter verschiedensten atmosphärischen Bedingungen durchgeführt. Es finden sich zahlreiche Publikationen, in denen über Untersuchungen in Luft, Argon oder auch Helium berichtet wird [62], [63], [64]. Standardgemäß wird LIPS unter atmosphärischen Bedingungen eingesetzt, in Argon- und Heliumatmosphären können jedoch sehr geringe Materialkonzentrationen detektiert werden. Die Versuchsanordnung wird damit sehr aufwendig.

Außerdem wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Einflüsse unterschiedlicher Laserpulsenergien, Umgebungsdrücke und Anregungswellen geprüft wurden [63], [64], [65].

Mit Hilfe von LIPS konnten Elementaruntersuchungen an planetarischen Oberflächen durchgeführt werden.

Bei diesem Vorhaben wurden lunare Proben der Apollo 11 und Apollo 16 Missionen analysiert. Absolute Genauigkeiten von 10 – 15 % konnten dabei erreicht werden [45].

Insbesondere die Analyse von Festkörpern bietet ein breites Anwendungsfeld für LIPS. Die Fähigkeit einer Multikomponentenanalyse verringert insgesamt die Messzeit, da nicht verschiedene Messverfahren für unterschiedliche Elemente eingesetzt werden müssen. LIPS ermöglicht außerdem eine orts- und tiefenauflösende Mikroanalyse von Oberflächen und qualifiziert dieses Verfahren somit für zahlreiche Anwendungen in der Qualitätskontrolle. Es können insbesondere Inhomogenitäten in Rohmaterialien und fertigen Produkten nachgewiesen werden [50].

Mit dieser Lasertechnik werden zunehmend industrielle Problemstellungen in Bereichen gelöst, in denen ein hoher Automatisierungsgrad sowie Kosten und Zeitersparnis von großer Bedeutung sind [51]. Daneben erschließen sich mittels LIPS auch wichtige Einsatzgebiete in der Nuklearindustrie. Durch die nicht notwendige Probenvorbereitung fallen keine kontaminierten Reststoffe wie Lösemittel an, die bei anderen Techniken unvermeidlich sind. Des Weiteren besteht durch die faseroptische Signalübertragung die Möglichkeit zur Fernanalyse ohne einer Kontaminationsgefahr ausgesetzt zu sein [52].

LIPS eignet sich nicht nur zu Untersuchungen an Festkörpern. Ein Plasma kann auch in Gas gezündet werden. Hierbei bleibt jedoch festzuhalten, dass die Empfindlichkeit dieses Messsystems nicht mit anderen Techniken, wie die Gaschromatographie in Verbindung mit der Massenspektrometrie zu vergleichen ist. Die Vorteile des LIPS liegen hier klar in der allgemeinen einfachen Durchführung der Messung und der Schnelligkeit der Messergebnisse. Es wurden Analysen zur Messung beispielsweise an Cl_2 -, Hg-, As-, Sn-, oder Co_2 - Proben durchgeführt, wobei die Messung von Co_2 über den Gehalt des Kohlenstoffs bestimmt wurde [53] [54]. Ein Einsatz von LIPS in Flüssigkeiten ist dagegen wesentlich seltener [55].

Wie bereits erläutert sind die Nachweisgrenzen, die mittels LIPS erhalten werden, sehr stark von der Probenmatrix und den zu detektierenden Elementen abhängig. Um hierüber gesicherte Aussagen treffen zu können, müssen mit den zu bestimmenden Stoffen intensive Versuche durchgeführt werden. Es reicht folglich nicht aus, Ergebnisse aus Untersuchungen der Vergangenheit auf ein spezielles Problem der chemischen Analyse zu adaptieren.

Nachweisgrenzen für verschiedene Elemente mittels LIPS-Analysen sind in Abbildung 24 dargestellt.

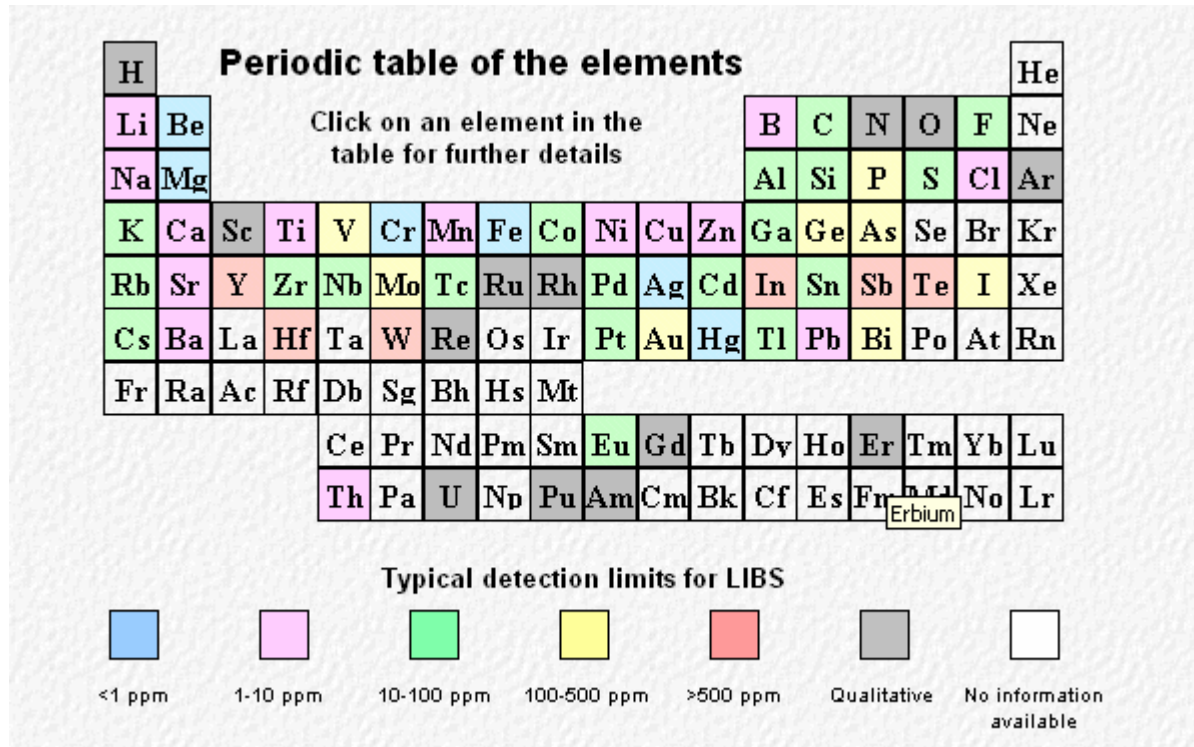


Abbildung 24: Nachweisgrenzen der LIPS-Analysen verschiedener Elemente

Bei einem Vergleich dieser Nachweisgrenzen (Limits of Detection) mit den in Kapitel 2 aufgezeigten, teilweise seit langem etablierten Verfahren, kann erkannt werden, dass LIPS bei verschiedenen Elementen annähernd ähnliche Nachweisgrenzen aufzeigt.

Diese Eigenschaft kombiniert mit den erwähnten Vorteilen wird zum Anlass genommen, diese LIPS-Analytik hinsichtlich der beschriebenen Aufgabenstellung zu untersuchen.

4.2 Signifikante Meilensteine in der Entwicklung von LIPS

- 1960 entwickelte Ted Maiman den ersten gepulsten Laser
- 1963 wurden erste Analysen mit Hilfe von Laserplasmen auf Oberflächen durchgeführt
- 1963 erscheinen erste Berichte von erzeugten Laserplasmen im Gas
- 1963 konnten Laserplasmen erstmals in Flüssigkeiten erzeugt werden
- 1966 wurde die Charakteristik von Laser-Induzierten Funken in der Luft detailliert beobachtet
- 1966 konnte Eisenschmelze direkt mit Hilfe von Laser analysiert werden
- 1971 wurden biologische Materialien mit Hilfe vom Laser analysiert
- 1972 wurden Stahl-Analysen mit Q-switched Lasern durchgeführt
- 1978 konnte mit Hilfe des Lasers Spektralanalyse in Aerosolen durchgeführt werden
- 1980 wurde LIPS zur Korrosionsuntersuchung in Nuklear-Reaktoren verwendet
- 1984 wurden die ersten Veröffentlichungen von Analysen in flüssigen und gefährlichen Aerosolen herausgegeben
- 1988 sind Versuche in elektrischen und magnetischen Feldern zur Steigerung von Intensitäten durchgeführt worden
- 1989 konnten mit Hilfe von LIPS Metalle in Böden nachgewiesen werden
- 1992 wurden die ersten tragbaren LIPS-Geräte zur Aufspürung kontaminierter Oberflächen auf den Markt gebracht
- 1992 wurden Stand-Off LIPS-Geräte in Weltraumanwendungen verwendet
- 1993 konnten unter Wasser Analysen an Feststoffen mit Hilfe von LIPS durchgeführt werden
- 1995 wurden Laserstahlen durch Glasfasern geleitet
- 1997 konnte LIPS in Bereichen der Gemäldeüberprüfungen eingesetzt werden
- 1998 wurden Echelle-Spektrometer kombiniert mit CCD-Kameras entwickelt
- 1999 konnten Metallspuren in Zähnen nachgewiesen werden
- 2000 wurden kommerzielle Anwendungen zur Kohleanalyse bekannt
- 2000 fand die erste internationale LIPS-Konferenz in Pisa statt
- 2002 fand die zweite internationale LIPS-Konferenz in Orlando statt
- 2003 fand die dritte internationale LIPS-Konferenz in Malaga statt
- 2004 wurde beschlossen LIPS zur Mars-Mission im Jahre 2009 einzusetzen [81].

Zusammenfassend können zurzeit folgende Vor- und Nachteile der Analyse mit Hilfe von LIPS aufgezeigt werden [43]:

Vorteile:

- Es sind Multikomponentenanalysen möglich.
- Es können Proben in festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzuständen untersucht werden. Hierbei ist zu beachten, dass vom festen über den flüssigen zum gasförmigen Zustand die zur Plasmazündung notwendige Energie zunehmen muss.
- Es ist keine bzw. nur eine sehr geringe Probenvorbereitung notwendig, um LIPS-Analysen durchzuführen.
- Die Analyse ist quasi zerstörungsfrei und eine Fernanalyse ist durch faseroptische Übertragung möglich.
- Es sind nur kurze Messzeiten, die sich im Sekundenbereich befinden notwendig.
- Es sind orts- und tiefenauflösende Messungen möglich.

Nachteile:

- Sowohl Ablationsprozesse, wie beispielsweise die Fraktionierung oder Kraterbildung als auch die Plasmacharakteristika sind variabel und bisher noch unzureichend beschrieben.
- Da bei jeder spektrometrischen Analyse Matrixeffekte vorhanden sind, müssen diese durch genaue Kalibrierungsmaßnahmen vermindert werden. Teilweise sind Matrix-Referenzmaterialien selten, im Extremfall gar nicht vorhanden. (Gemäß Definition ist der Matrixeffekt eine Darstellung von Inhaltstoffen oder Elementen, die in dieser Form oder Konzentration tatsächlich nicht vorliegen, sondern durch das Vorhandensein weiterer Elemente nur vorgetäuscht werden.) Weitere Erläuterungen werden in 6.4.1 vorgenommen.
- Die Nachweisgrenzen einzelner Elemente liegen relativ hoch und sind von der zu untersuchenden Matrix abhängig.
- Die Methode mittels LIPS-Analysen vorzunehmen ist kaum standardisiert, sodass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse schwer möglich ist.

Nach Betrachten des Stands der Technik und der näheren Beschreibung der Laser-Induzierten Plasma Spektroskopie kann zusammenfassend erkannt werden, dass alle Messverfahren, gleich ob sie seit Jahrzehnten oder erst seit einigen Jahren verwendet werden, Vor- und Nachteile aufweisen. Die Untersuchungsmethoden wurden im Laufe der Zeit durch Forschung weiterentwickelt, jedoch bis dato nur für die speziellen aktuellen Problemlösungen. Es wurden sukzessive Verbesserungen an den Untersuchungssystemen vorgenommen, da immer größer werdende Anwendungsgebiete der verschiedenen Messverfahren erkannt wurden.

Vom Analyt abhängige Nachweisgrenzen konnten im Laufe der Jahre verringert werden, dies hatte jedoch zur Folge, dass Systeme sich immer komplexer darstellten und somit eine eventuelle Mobilität und damit die Flexibilität abnahm.

Systeme bei denen im ersten Schritt der Analyse das Analyt in eine chemische Lösung gebracht werden muss, danach eventuell eingedampft wird um Ergebnisse über die Zusammensetzung zu erhalten, sind häufig sehr zeitaufwendig und die Analysegeräte sehr komplex.

Messsysteme, wie das beschriebene LIPS, die kompakt, schnell, vor Ort und ohne aufwendige Zwischenarbeiten Ergebnisse liefern, sind für viele Anwendungsfälle sehr interessant. Die Möglichkeit Daten online zu übertragen, ohne dass diese vorher händisch eingegeben werden müssen, erhöht das Potenzial für mögliche Einsatzfälle. Wie im Vorfeld beschrieben, wurde LIPS bereits in verschiedensten Anwendungen erfolgreich eingesetzt, wobei jedoch der Bereich des Bergbaus bisher nicht intensiv betrachtet worden ist.

Auf Grund der aufgezeigten Vorteile dieses Messsystems werden im folgenden Kapitel der Versuchsaufbau, das Versuchsprogramm und die Versuchsdurchführung mittels vorher erstellter Kalibriergeraden sowie die erzielten Ergebnisse detailliert dokumentiert. Die bisher bekannten Nachteile der LIPS-Analytik werden im Versuchsprogramm mit den Vorteilen verknüpft, um somit die Möglichkeit zu schaffen, eine Aussage über das Potenzial des Messsystems im Einsatz zur Analyse von Bohrklein am Bohrgerät zu treffen. Die untersuchten Materialien sind Kalksteinprodukte, die am Ende einer Prozesskette entnommen worden sind. Diese Produkte stehen im Fokus der Produktion, sind analytisch sehr genau untersucht worden und weisen somit keine starken Inhomogenitäten in ihrer chemischen Zusammensetzung auf. Diese Proben dienen als Referenz.

Bevor die Versuchsmessapparatur, die zu diesem Zweck von der Firma Laser Technik Berlin angefertigt wurde, genau beschrieben wird, wird im folgenden Kapitel ein Abriss über Grundlagen und Definitionen der Statistik gegeben. Dies ist notwendig, damit die in Kapitel 6 dargestellten Ergebnisse der Messauswertungen klar und unmissverständlich bewertet werden können.

5 Statistische Grundlagen

5.1 Allgemeines

Messungen, ob physikalischer oder chemischer Natur, sind sehr selten frei von Abweichungen vom „wahren Wert“. Um Informationen zu erhalten, inwieweit man in Messungen vom wahren Wert abweicht, bedarf es der Klassifizierung nach formalen Kriterien [77].

In den Naturwissenschaften hat der Begriff „Fehler“ nicht die gleiche Bedeutung wie „Irrtum“, sondern er bezeichnet die unvermeidbare Unsicherheit, die allen Messungen eigen ist [78].

Neben den groben Fehlern, die z. B. durch Ablesefehler definiert und mathematisch nicht zu erfassen sind, werden systematische und statistische Fehler definiert.

Davon ausgehend, dass die durchgeführten Versuche / Analysen mit Sorgfalt erfolgten, konzentrieren sich die nachfolgenden Ausführungen zur Fehlerbeschreibung auf die systematischen und statistischen Fehler. Grobe Fehler werden nicht betrachtet.

Der statistische Fehler kann vermindert bzw. minimiert werden, indem Messungen unter exakt gleichen Messbedingungen wiederholt werden. Dieser Fehler beruht nicht auf einer fehlerhaften Eichung, sondern ist durch eine im aktuellen Messvorgang begründete, sich zeitlich verändernde Abweichung, wie z. B. unterschiedlichen Temperaturen, Luftdrücken etc., charakterisiert.

Der systematische Fehler kann nicht durch eine Vielzahl von Versuchen verringert werden, auch nicht durch besondere Sorgfalt bei der Durchführung der Messungen, sondern ist eine Funktion der Art und Genauigkeit des Messgerätes. Ist beispielsweise bei der Herstellung einer Uhr ein Fehler unterlaufen, so dass diese nun ständig fünf Sekunden zu schnell oder zu langsam läuft oder ist bei der Herstellung eines Lineals oder eines anderen Messgerätes falsch kalibriert worden, sind diese Messungen nur durch Kontrollmessungen mit anderen Analysemethoden zu bewerten [78].

Die nachfolgenden Definitionen werden zum allgemeinen Verständnis aufgeführt und dienen der späteren Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

5.2 Begriffsdefinitionen

5.2.1 Der Mittelwert

Werden Messungen am gleichen Messgerät, an demselben Messobjekt und unter gleichen Messbedingungen durchgeführt, erhält man eine Reihe von Einzelwerten x_i .

Sofern keine Umstände vorliegen, die einzelnen Werte unterschiedlich zu gewichten, kann das arithmetische Mittel \bar{x} nach folgender Formel errechnet werden.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Die Abweichungen vom Mittelwert erhält man durch:

$$\Delta x_i = (x_i - \bar{x})$$

wobei hierfür mit n = Anzahl der Messungen gilt:

$$\sum_{i=1}^n \Delta x_i = 0$$

Der in dieser Arbeit verwendete Mittelwert folgt dieser o. g. Formel.

5.2.2 Die Standardabweichung

Ein Maß für die Abweichung der einzelnen Messwerte vom Mittelwert ist die Standardabweichung s . Sie ist die informativste Größe zur Beurteilung der statistischen Qualität eines Messverfahrens [77][79].

Die Standardabweichung ist eine positive Größe und wird genau dann Null, wenn alle Werte übereinstimmen.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Die in dieser Arbeit verwendete Standardabweichung wurde gemäß o. g. Formel ermittelt.

Hiermit beantwortet s die Frage, wie weit ein Einzelwert vom Mittelwert \bar{x} und nicht vom wahren Wert \bar{x}_w abweicht.

Ersetzt man \bar{x} durch \bar{x}_w , was für eine große Anzahl von Versuchen gelten sollte, ergibt sich die Formel zu

$$\Delta \bar{x} = \bar{x} - \bar{x}_w = s \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Hieraus wird erkannt, dass sich der Mittelwert mit zunehmender Zahl von Messungen dem wahren Wert annähert und somit für die Aussage der Standardabweichung wichtig ist.

Daraus folgt wiederum, dass, je größer n wird, desto geringer wird die Standardabweichung s .

6 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

6.1 Allgemeines

Die Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie (LIPS) beruht auf der Atomemission eines Plasmas, das durch die Fokussierung eines gepulsten Laserstrahls auf einer Probe erzeugt wird. Diese Probe kann in fester, gasförmiger oder auch in flüssiger Form vorliegen.

Die zur Erzeugung eines Plasmas notwendige Energie ist vom Aggregatzustand abhängig und steigt von fest zu gasförmig an [58], [59].

Zurzeit werden zur Erzeugung des Laserstrahls standardmäßig Nd:Yag Laser verwendet, um die hohen Laserenergien (1-300 mJ) und kurzen Pulsdauern im Nanosekunden-Bereich zu erzeugen.

Bedingt durch diese technischen Voraussetzungen ist es heute ohne großen Aufwand möglich, Leistungsdichten von einigen GW/cm^2 zu erreichen und damit ein Plasma auf der Probenoberfläche zu erzeugen.

Das intensive Licht des Plasmas, verbunden mit einem hörbaren Knall, ist das Resultat des Zusammenbruches der dielektrischen Materialeigenschaften einer Probe. Im Fokusbereich des Lasers, dort wo das Plasma entstanden ist, werden einige μg Material geschmolzen, verdampft, atomisiert und ionisiert [45].

Die Lichtemission des Plasmas hat für jedes Element im Periodensystem eine charakteristische Spektrallinie, die in einem Spektrometer in ihre entsprechenden Wellenlängenbereiche zerlegt werden kann.

Je nach Element existieren in einem Spektrum einige hundert „charakteristische“ Linien. Eisen hat beispielsweise im Wellenlängenbereich von 200 – 800 nm mehr als 1200 so genannte Peaks. Diese liegen mit unterschiedlichen Intensitäten vor, allerdings variieren die Intensitäten in Abhängigkeit des Auftretens unterschiedlicher Verbindungen.

Damit Genauigkeiten der Messungen optimiert werden können und die zur Messung teilweise nachteiligen Plasmacharakteristika möglichst eliminiert oder verringert werden, damit Proben in gepresster Pillenform optimal zu analysieren sind, wurde eine Messvorrichtung in Zusammenarbeit mit der Firma Laser Technik Berlin entwickelt. Es wurden gepresste Pillen verwendet, da diese die größte Homogenität und die höchste Beständigkeit gegenüber äußeren Einflussfaktoren haben. Der Aufbau wird im folgenden Kapitel detailliert beschrieben.

6.2 Messvorrichtung

6.2.1 Hardware

Die nachstehende Abbildung 25 zeigt die in dieser Arbeit verwendete Versuchsanordnung.

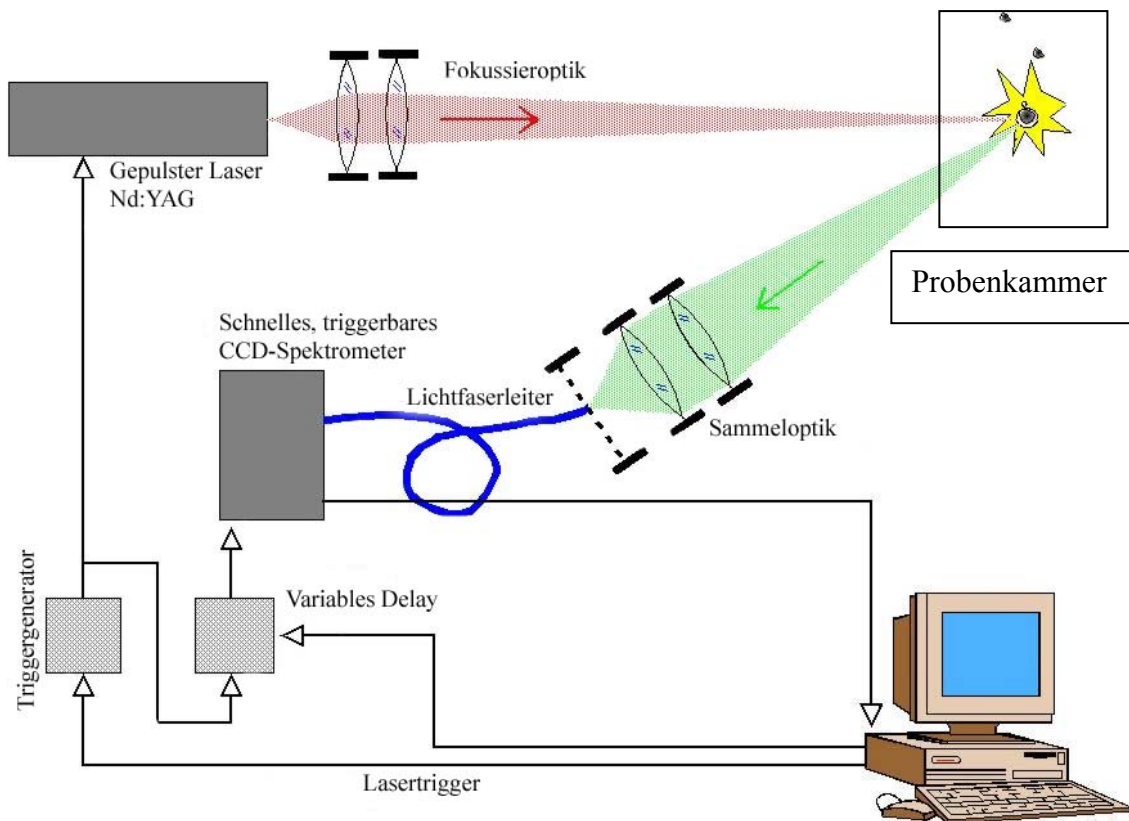


Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau der LIPS-Analyse

Im dargestellten Versuchsaufbau wird ein gepulster Nd:YAG Laser verwendet. Der Laserstrahl wird durch eine Fokussieroptik stark gebündelt und trifft in seinem Fokus auf die Probe, auf deren Oberfläche ein Plasma entsteht. Das Licht des Plasmas wird durch einen optischen Aufbau über Lichtfaserleitungen zu den entsprechenden Spektren geleitet. Um eine genaue spektrale Auflösung zu erhalten, wurde zur Durchführung dieser Versuche ein System verwendet, das zwei verschiedene Spektrometer beinhaltet. Ein Spektrometer ist für den Wellenlängenbereich von 175 – 300 nm und das zweite für den Bereich 300 – 750 nm ausgelegt.

Damit beide Spektrometer das emittierte Licht des Plasmas umwandeln können, wird das Licht mittels eines klappbaren Spiegels zu dem jeweiligen Spektrometer geleitet. Die gewonnenen Spektren werden mit einer speziell für diese Anwendung entwickelten Software ausgewertet.

Zur Festlegung des Aufnahmezeitpunktes des Spektrums wird eine Kombination aus Delay-Einheit und Trigger verwendet. Die Delay-Einheit bestimmt den Zeitpunkt der Messung, zu dem das emittierte Licht ausgewertet wird, der interne Trigger steuert den Laser entsprechend der Vorgaben des Anwenders.

Der verwendete Laser der Firma Big Sky hat eine Pulsdauer von 6 ns mit einer Leistung von 25 mJ bei einer Wellenlänge von 532 nm. Die Frequenz des Lasers beträgt 20 Hz.

Das Herzstück des Detektorsystems sind die Spektrometer. Beim Aufbau des Gesamtanalysesystems wurde darauf geachtet, dass das Auflösungsvermögen des Systems ausreichend hoch ist, damit für diese Grundlagenuntersuchung eine optimale Genauigkeit zu erreichen ist. Dies wurde durch die Verwendung einer optischen Anordnung von Echelle-Gittern erreicht. Diese besitzen durch die Beugung des Lichtes in eine Vielzahl hoher Interferenz-Ordnungen ein sehr hohes Auflösungsvermögen. Ein Prisma separiert die Echelle-Ordnungen in Querdispersionsrichtung, wodurch auf dem Detektor das typische zweidimensionale Bild des Echelle-Spektrometers erzeugt wird. Um das Auflösungsvermögen des Echelle-Gitters effektiv zu nutzen und Linien entsprechend den Pixel-Breiten der Zeilendetektoren auflösen zu können, wird in diesem Versuchsaufbau hohe Abbildungsqualität durch die Anwendung eines hochqualitativen optischen Systems erreicht.

Das Prinzip des Strahlenverlaufs bei der Verwendung von Echelle-Gittern ist in Abbildung 26 dargestellt.

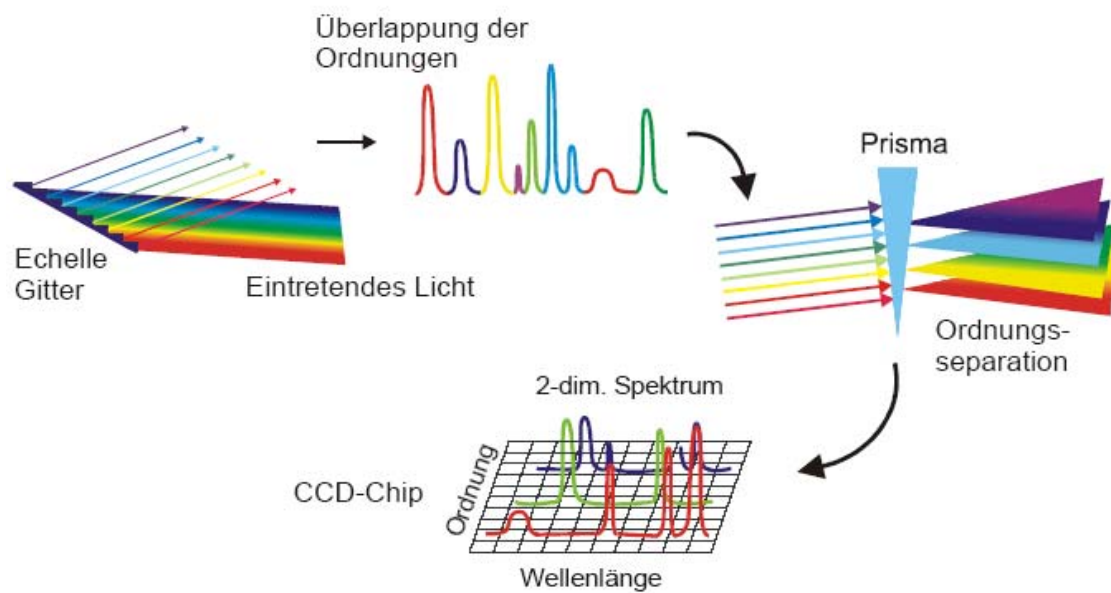


Abbildung 26: Funktionsprinzip eines Echelle-Spektrografen [42]

Durch den ausschließlichen Einsatz von Reflexionsoptiken mit Breitband-UV-Schichten werden chromatische Aberrationen (Abbildungsfehler einer optischen Linse, der von der Wellenlänge bzw. von der Farbe des Lichtes abhängt) vermieden und es bestehen keinerlei Begrenzungen bei der Auswahl der Messwellenlängen.

Abbildung 27 beschreibt den prinzipiellen Strahlengang innerhalb des Echelle-Spektrometers.

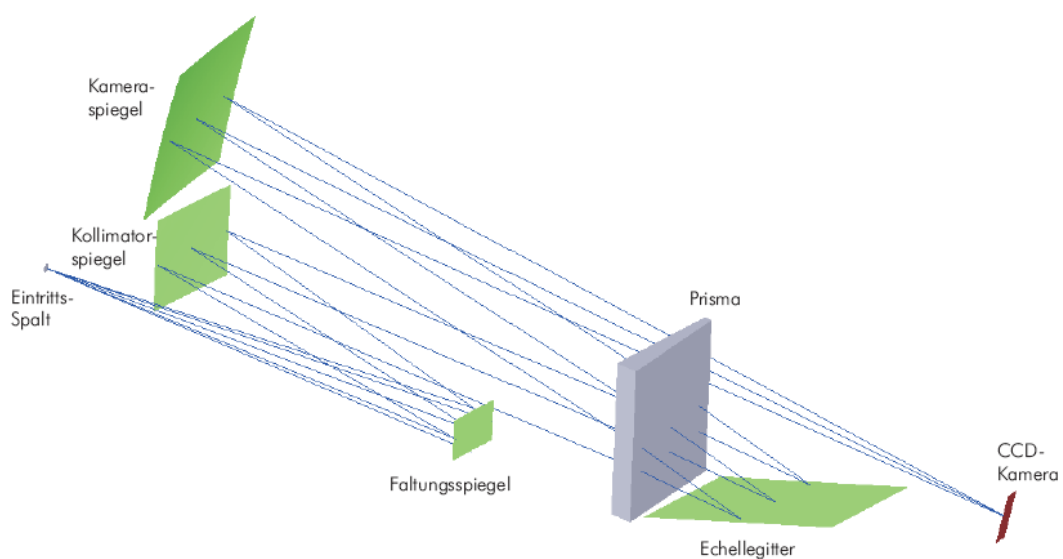


Abbildung 27: Aufbau der optischen Komponenten bei der verwendeten Versuchseinheit

Die Einkopplung der Strahlung in die entsprechenden Spektrometer erfolgt durch eine reine Reflexions-Transferoptik [67].

Die spektrale Auflösung in diesem System liegt, je nach Wellenlängenbereich, bei 6,5 – 11 pm für den VUV-Bereich und bei 21 – 52 pm für den VIS-Bereich. Das spektrale Auflösungsvermögen $\Delta\lambda/\lambda$, das ebenfalls vom Wellenlängenbereich abhängig ist, reicht von 27.000 im VUV- bis zu 14.500 im VIS-Bereich.

Die Wellenlängenkalibrierungen werden vor den jeweiligen Versuchen mit einer Quecksilber-Spektrallampe durchgeführt.

Um ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wird eine CCD-Kamera in Kombination mit einem Chopper verwendet. Ein Chopper hat die gleiche Funktion wie eine Blende in einer Spiegelreflexkamera. Er dient der optimalen Steuerung der Lichtmenge.

Das Signal-Rausch-Verhältnis ist der Quotient aus der Leistung des übertragenen Nutzsignals zur Leistung des Rauschsignals und ein Maß für die Reinheit eines Signals [69]. Ab diesem Wert kann der Empfänger Rauschen vom Signal unterscheiden.

Zudem wird, ebenfalls zur Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnisses, eine intensive Kühlung des Detektorsystems vorgenommen. Diese Kühlung wird mittels einer Peltierkühlung vorgenommen.

Grundlage für den Peltiereffekt ist der Kontakt von zwei Metallplatten, die eine unterschiedliche Höhe der Leitungsbänder besitzen. Leitet man einen Strom durch zwei hintereinander liegende Kontaktstellen, so wird auf der einen Kontaktstelle Wärmeenergie aufgenommen, damit das Elektron in das höhere Leitungsband des benachbarten Metalls gelangt. Dabei kommt es zur Abkühlung. Auf der anderen Kontaktstelle fällt das Elektron von einem höheren auf ein tieferes Energieniveau, sodass hier Energie in Form von Wärme abgegeben wird. Somit pumpt der Strom Wärme von einer Seite auf die andere und erzeugt eine Temperaturdifferenz zwischen den Platten [70].

Die Brennweite des optischen Systems liegt bei 400 mm und die Spaltweite des Systems wird mit 50 μm festgelegt. Die Lichteinkopplung erfolgt sowohl mit einer Spiegeloptik als auch mittels Lichtfasern.

Der Detektor der CCD-Kamera besitzt ein Auflösungsvermögen von 2048 x 512 Pixel mit einer Bildfläche von 27,6 x 6,9 mm. Die Schrittweite des eingesetzten Choppers liegt bei 0,16 μs .

Als Rechner steht ein handelsüblicher PC mit Pentium III Prozessor zur Verfügung.

Zusammenfassend sind die technischen Daten des Systems in Tabelle 1 dargestellt.

Abbildung 28 zeigt eine Photographie der Versuchsanlage.

	ARYELLE-VUV	ARYELLE-UV-VIS-NIR	ARYELLE-Butterfly
Öffnungsverhältnis	f/10		
Brennweite	400 mm		
Spaltbreite ²	50 μm		
Wellenlängenbereich ¹	175 – 300 nm	300 – 750 nm	175 – 300 / 300 – 750 nm
Spektrales Auflösungsvermögen ^{1, 2}	27000	14500	27000 / 14500
Spektrale Auflösung ^{1, 2}	6.5 – 11 pm	21 – 52 pm	6.5 – 11 / 21 – 52 pm
Detektor	CCD: 2048 x 512 Pixel, 27,6 x 6,9 mm Bildfläche		
Schrittweite, min.	0.16 μs with chopper		
Dynamikbereich	15 bit, AD Wandlung 16 bit		
Licht-Einkopplung	Spiegeloptik oder Faser		
Wellenlängenkalibrierung	Spektrallampen Hg, Pt		
Wellenlängengenauigkeit	besser als spektrale Auflösung/4		
Abmessungen ARYELLE ohne Detektor (LxWxH)	(438 x 200 x 232) mm		(450 x 280 x 240) mm
Gewicht inkl. Detektor	12 kg		20 kg

¹ abhängig vom gewählten Gitter und Prisma; andere Bereiche möglich
² abhängig von der Spaltbreite; andere Breiten möglich

Tabelle 1: Zusammenfassung der technischen Daten des LIPS-Systems.

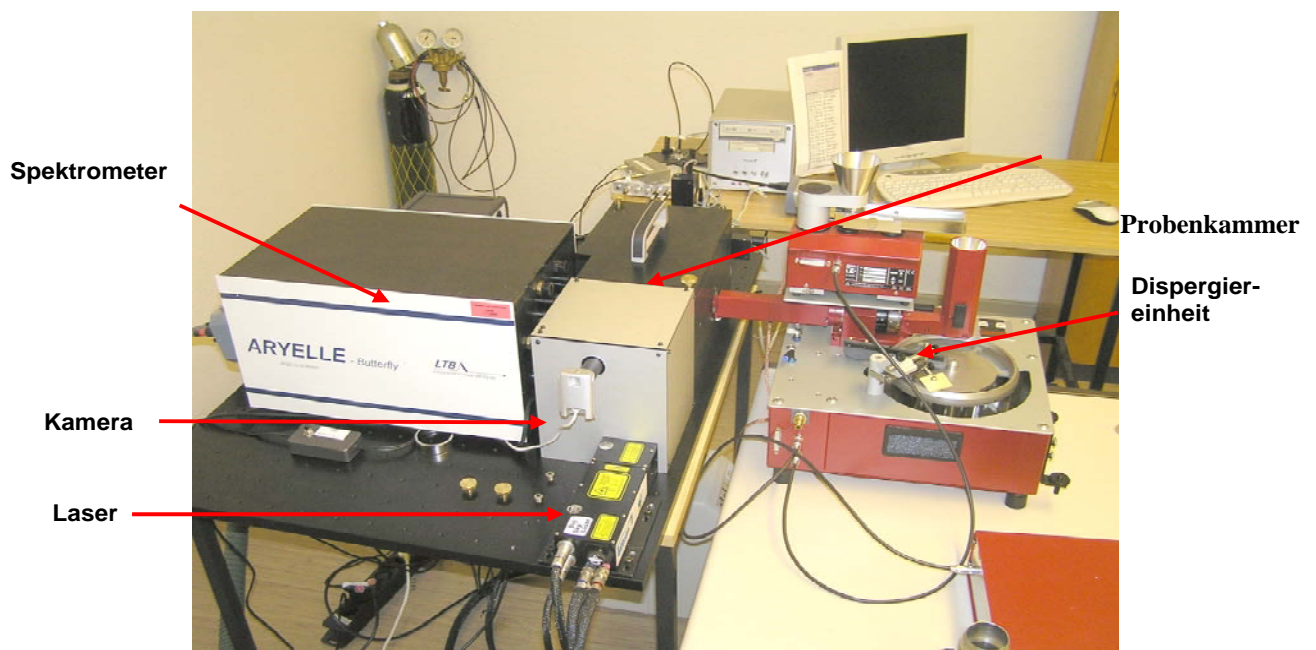


Abbildung 28: Photographie des Versuchsaufbaus

Die dargestellte Dispergiereinheit wurde zur Durchführung der Versuche nicht verwendet und wird aus diesem Grund nicht weiter beschrieben.

6.2.2 Software

Die Software dient der Steuerung und Auswertung der Versuche und kontrolliert alle Spektrometer- und Detektorfunktionen. Nach der Zuordnung der Rohdaten zu den entsprechenden Wellenlängen werden alle Linien des Spektrums automatisch mit einem integrierten Spektroatlas, hier die NIST Datenbank, analysiert und falls möglich den entsprechenden Elementen zugeordnet und aufgezeigt. Es besteht die Möglichkeit, die Toleranz bzw. Genauigkeit der angezeigten Peaks variabel einzustellen. Darüber hinaus ist es möglich nur einzelne Elemente darzustellen, was die Übersichtlichkeit der Auswertung deutlich erhöht. In den nachstehenden Abbildungen sind Screenshots der verwendeten Software dargestellt.

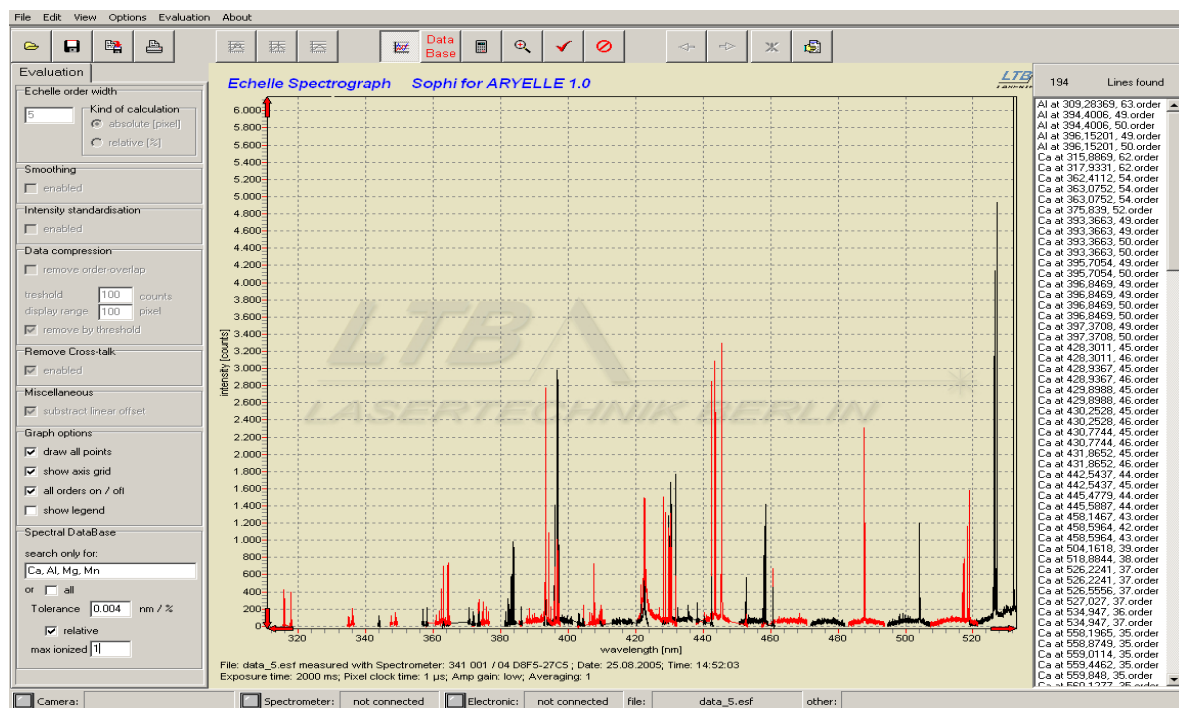


Abbildung 29: Vergrößerung eines Spektrums für den Bereich von 300 – 525 nm

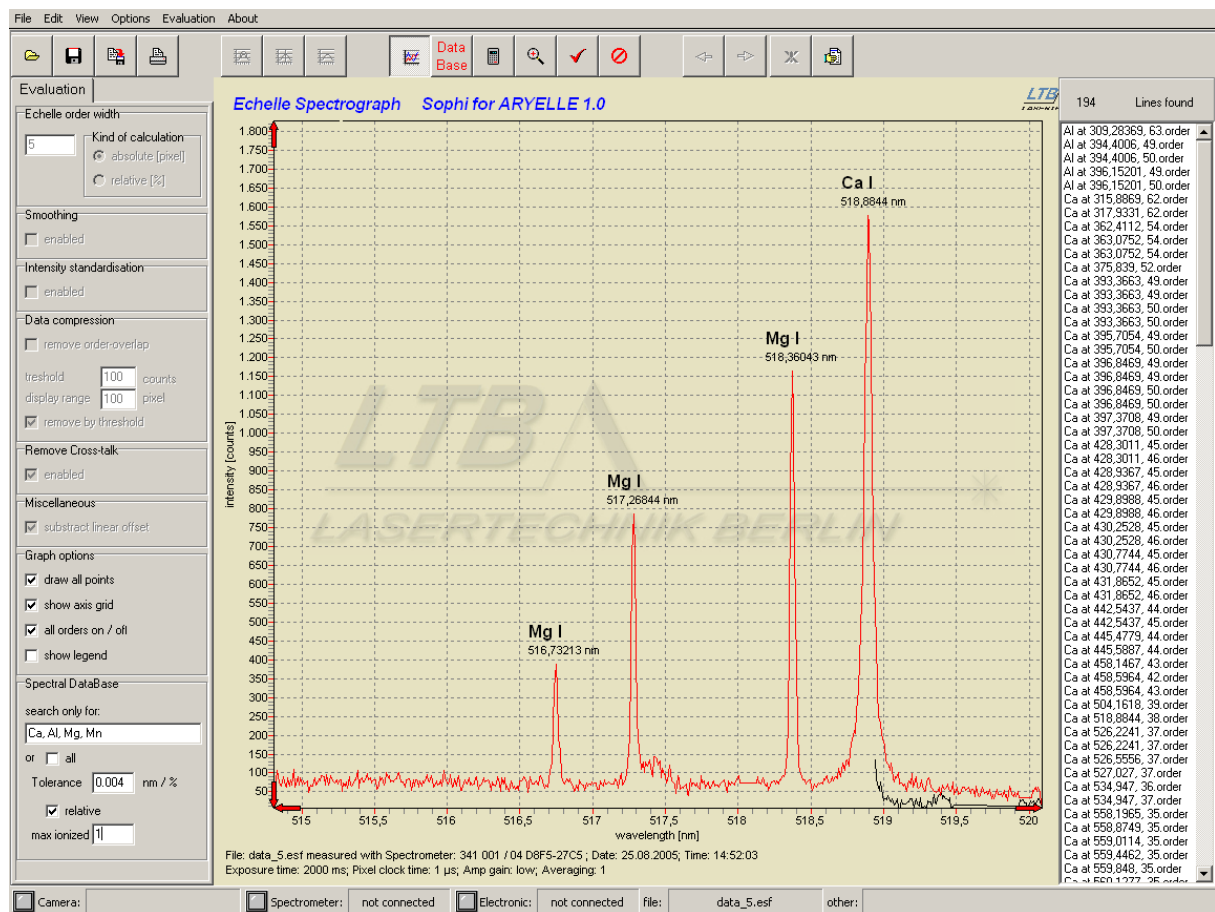


Abbildung 30: Ausschnittvergrößerung eines Spektrums für den Bereich von 515 – 520 nm.

6.3 Probenmaterial

Als Probenmaterial werden Kalksteinprodukte der klassischen Kalksteinaufbereitung verwendet.

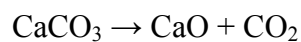
Für die Versuche werden etwa 350 Millionen Jahre alte Massenkalken bzw. thermisch behandelte Kalksteinprodukte aus dem Devon verwendet. Die Kalksteinprodukte, die am Ende der Prozesskette entnommen sind und damit eine hohe Güte aufweisen, entstammen verschiedenen Abbaustätten der Firma Schaefer Kalk.

Der Kalkstein wird heute üblicherweise mit folgenden Prozessen zu seinen verschiedenen mineralischen Zusammensetzungen umgewandelt.

Das Kalziumkarbonat liegt als solches in der Lagerstätte vor und ist üblicherweise das Ausgangsprodukt für Kalziumoxid oder Kalziumhydroxid, welches durch verschiedene thermische Prozesse hergestellt werden kann.

Kalziumkarbonat ist eine chemische Verbindung mit der Formel CaCO_3 . Es ist ein Kalziumsalz der Kohlensäure und besteht im festen Zustand aus einem Ionengitter mit Ca^{2+} -Ionen und CO_3^{2-} -Ionen im Verhältnis 1:1.

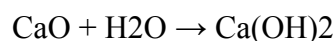
Natürliches Kalziumkarbonat kann auftreten als Kreide oder Marmor. Somit ist es ein hochwertiges Baumaterial. Wird es nicht für den Bau verwendet, kann es thermisch bei Temperaturen von 900 bis 1300 °C, je nach Rohstoff und Produktausrichtung umgewandelt werden. Das CO_2 wird ausgetrieben und es entsteht gebrannter Kalk (CaO). Dieser Umwandlungsprozess kann durch folgende chemische Gleichung beschrieben werden:



Branntkalk wird in der Bauindustrie als Beimischung zu Mörtel verwendet. In der Chemie nutzt man die Substanz außerdem als Trocknungsmittel. Ferner kommt Branntkalk zum Einsatz als Düngekalk, bei der Produktion von Calciumcarbid sowie der Herstellung von Kalkmörtel, Kalkputz, Kalkfarbe und als Neutralisationsmittel.

Kalziumoxid wird im Wesentlichen bei der Entschwefelung von Roheisen eingesetzt. Schwefel kommt als Begleiter im Eisensulfid vor und muss bei der Stahlherstellung durch Konversion heraus gelöst werden. Dabei wird Kalk (CaO) entweder in das Roheisen eingeblasen oder mit einem Rührer eingemischt. Der Kalk verbindet sich mit dem Schwefel zu Calciumsulfid, steigt zur Oberfläche auf und setzt sich dort als Schlacke ab, die nach dem Entschwefeln mit einer Abkratzmaschine entfernt wird.

Eine weitere wichtige Anwendung findet Kalziumoxid als Vorstufe bei der Herstellung von Kalziumhydroxid durch Zugabe von Wasser (gelöschter Kalk oder Löschkalk).



Gelöschter Kalk wird unter anderem als Alternative zum Kalkstein in der Rauchgasentschwefelung eingesetzt. Die Einsatzmenge ist hierbei ca. 1,8-fach geringer als bei Kalkstein. Der dabei aus Branntkalk gewonnene Gips (Kalziumsulfat) hat einen Weißgrad von 80 % und kann kommerziell weiterverwendet werden.

Durch die hohe Reaktivität des Branntkalkes werden geringere Verbrauchsmengen benötigt. Nachteil ist sein deutlich höherer Preis gegenüber Kalkstein [73].

Für die Versuche im Technikumsmaßstab werden Materialproben der Lagerstätten Steeden, Otterbein und Malaysia willkürlich ausgesucht. Diese dienen zur Bereitstellung von Kalibrierproben und im späteren Untersuchungsverlauf der Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse sowie der Ermittlung der Genauigkeit des LIPS - Systems.

6.4 Versuchsprogramm

Zur Heranführung an das Ziel der vorliegenden Arbeit wird neben allgemeinen Untersuchungen, wie Beobachtungen des Plasmakraters, dem Aufzeigen der Homogenität der Untersuchungsproben oder Ermittlungen, welche Ionisationsgrade der jeweiligen Elemente zur Analyse optimal erscheinen, ein fünfstufiges Versuchsprogramm entwickelt.

Im ersten Schritt werden Vorversuche zur Bestimmung optimaler Wellenlängen und grundlegende Untersuchungen für die zu untersuchenden einzelnen Elemente durchgeführt. Zu diesem Zweck werden Experimente vorgenommen, welche auf Erfahrungen aus früheren Ergebnissen basieren. Des Weiteren werden Informationen der NIST Datenbank verwendet. In diesem Versuchsabschnitt werden außerdem Analysen zur Prüfung der Reproduzierbarkeit, Änderung der Energie zur Plasmaerzeugung und Untersuchungen zur Verwendung der Integrale oder Peaks der ermittelten Spektren durchgeführt.

Im zweiten Versuchsabschnitt werden Kalibriergeraden für die einzelnen Elemente erstellt, wobei hier ein „Regressionskorridor“ aus einer Vielzahl von Versuchen, welche an verschiedenen Tagen ermittelt werden, entsteht. Die erstellten Kalibriergeraden oder Standards dienen der späteren Gegenüberstellung von Ergebnissen der unbekannten Proben und werden für quantitative Aussagen benötigt.

Die drei weiteren Versuchsabschnitte - im Weiteren als erste, zweite und dritte Versuchsreihe mit unbekannten Proben bezeichnet - dienen der Analyse und der Ermittlung der Elementgehalte der unbekannten Proben nachdem sukzessive Veränderungen wichtiger Versuchsparameter vorgenommen wurden.

Innerhalb der jeweilig beschriebenen Versuchsabschnitte, werden unbekannte Proben aus Kalziumoxiden, Kalziumhydroxiden und Kalziumkarbonaten mit den entwickelten Kalibriergeraden zu einander ins Verhältnis gebracht.

Weiterhin werden Zusammenhänge bei Verwendung unterschiedlicher mineralischer Zusammensetzung der Standards und der unbekannten Proben durchleuchtet. In der letzten Phase der Untersuchungsreihen werden Wertebereiche, mineralische Zusammensetzungen und die Faktoren der Versuchsanordnung optimiert.

Somit werden in der letzten Versuchsreihe die Ergebnisse der Kalibriergeraden aus Kalziumoxiden mit den unbekannten Proben der Oxide verglichen. Analog dazu werden Auswertungen von Hydroxiden und Karbonaten vorgenommen.

Es werden Untersuchungen der dynamischen Linearität, der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, der Messgenauigkeiten und der Gültigkeit der Messbereiche der bekannten und unbekannten Proben durchgeführt.

Diese Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung hat den Hintergrund, in sinnvollen und logischen Teilschritten die Möglichkeiten der LIPS-Analyse zu evaluieren. Es werden somit verschiedenste mögliche Fälle der Praxis simuliert.

6.4.1 Vorversuche

In ersten Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass die Aufnahme von absoluten Werten bei den Messungen mit LIPS sehr variiert. Diese Variationen können einerseits aus Plasma-, Temperatur- oder Druckunterschieden resultieren oder durch Laserbauart-bedingte „Schuss-zu-Schuss-Instabilität“ hervorgerufen werden.

Bereits in [74] wird angemerkt, dass eine Normierung bei LIPS-Analysen notwendig ist. Zur Normierung werden üblicherweise die Elemente verwendet, die als Hauptbestandteile in der untersuchten Substanz auftreten und möglichst bei allen Proben nur geringe Schwankungen der Massenprozentage aufweisen. Als Normierungselement für diese Versuche wurde Kalzium verwendet, da die oben beschriebenen Faktoren bei den Kalksteinprodukten für Kalzium zutreffen.

Die Ermittlung der korrekten Wellenlänge aus der Vielzahl der Emissionslinien in einer Multielementmatrix ist sehr aufwendig.

Mögliche Überlagerungen in den Emissionsspektren müssen durch intensive Vorversuche ausgeschlossen und erkannt werden.

Bei der Ermittlung optimaler Wellenlängen der zu analysierenden Elemente sowie des Kalziums wurde der Fokus auf möglichst atomare Zustände und ähnliche Energieniveaus gelegt.

Das Normierungselement sollte, wenn möglich, bezüglich des Ionisationsgrades und des Energieniveaus die gleichen Zustände haben, wie die zu untersuchenden Elemente. So kann weitestgehend ausgeschlossen werden, dass die verwendeten Wellenlängenlinien andere Elemente widerspiegeln als im Spektrum dargestellt. Es konnte bereits in [74] festgestellt werden, dass starke Ca-Peaks große Interferenzen mit klassischen Al-Linien hervorrufen können.

Der Effekt der Darstellung verschiedener Elemente des Analytes im LIPS-Plasma, bzw. Linienüberlagerungen, die missverständliche Aussagen hervorrufen können, wird Matrixeffekt genannt. Alle Plasmen enthalten Matrixeffekte, doch durch die hohe Elektronendichte im Laser-Induzierten Plasma reagieren die Messsysteme bei diesen Analyseverfahren sehr sensibel. Die meisten LIPS-Anwendungen außerhalb eines Labors analysieren Elemente in einer möglichst konstanten Matrix. Zurzeit werden in vielen Forschungsprojekten mit LIPS Versuche durchgeführt, die neben der Detektion des Hauptelements auch die Bestimmung einiger Nebenelemente als wichtigstes Untersuchungsergebnis darstellen.

Die Sensibilität eines jeden Elementes ist sehr stark von den Plasma-Parametern abhängig, welche wiederum sehr stark durch die zu untersuchende Matrix beeinflusst werden. Aus diesem Grund bedarf es bei der Laser-Induzierten Plasmaspektroskopie einer intensiven Betrachtung der eingebundenen Elemente. Das heißt, es müssen bei Analysen im Vorfeld Versuche zur Identifikation von korrekten Wellenlängen für die entsprechenden Elemente durchgeführt werden.

Es sollten möglichst keine selbstabsorbierenden Linien verwendet werden und die Ionisationsgrade der Elemente an den ausgewählten Wellenlängen sollten die gleichen sein. Außerdem sollte das Signal-zu-Rausch Verhältnis größer oder gleich drei sein. Erst mit dieser Intensität kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Werte den reellen Werten entsprechen.

Auf Grund der oben beschriebenen Faktoren wird ersichtlich, dass insgesamt intensive Voruntersuchungen mit den bekannten Proben durchgeführt werden müssen, denn bei Beachtung der genannten Vorgehensweise kann der Matrixeffekt weitestgehend verringert oder zumindest erkannt werden.

Erst danach kann untersucht werden, ob die Quotienten der ausgewählten Wellenlängen möglichst konstant bleiben und die Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Im Anschluss kann je Element eine Kalibriergerade erstellt werden. Das je nach Genauigkeitsanforderung notwendige Bestimmtheitsmaß R^2 sollte einen Zahlenwert von 0,8 bis 0,9 erreichen.

Bei den am Lehrstuhl für Tagebau und Internationaler Bergbau durchgeführten Versuchen wurden Feststoffe (Kalksteinproduktmehle $< 90 \mu\text{m}$) in gepresster Form mit einem Nd:Yag Laser untersucht.

Es kamen vorerst Hydroxide als Versuchsmaterial zum Einsatz, da diese geeignet sind, sich zu Pellets pressen zu lassen und die höchste Beständigkeit gegenüber äußeren Einflussfaktoren wie beispielsweise Stöße aufweisen.

Die Krater auf der Oberfläche der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Probe, die durch den Laserbeschuss und das dabei erzeugte Plasma entstanden sind, weisen einen Durchmesser von etwa 250 - 300 μm und eine Tiefe von ca. 40 μm auf. Dies ist in der Abbildung 31 gut zu erkennen. Durch die Größe des Kraterdurchmessers und die feine Mahlung der Probe auf $< 90 \mu\text{m}$ kann ausgeschlossen werden, dass nur einzelne Körner von dem Laserstrahl getroffen werden. Damit können die erhaltenen Ergebnisse für die gesamte Probe als repräsentativ angesehen werden.

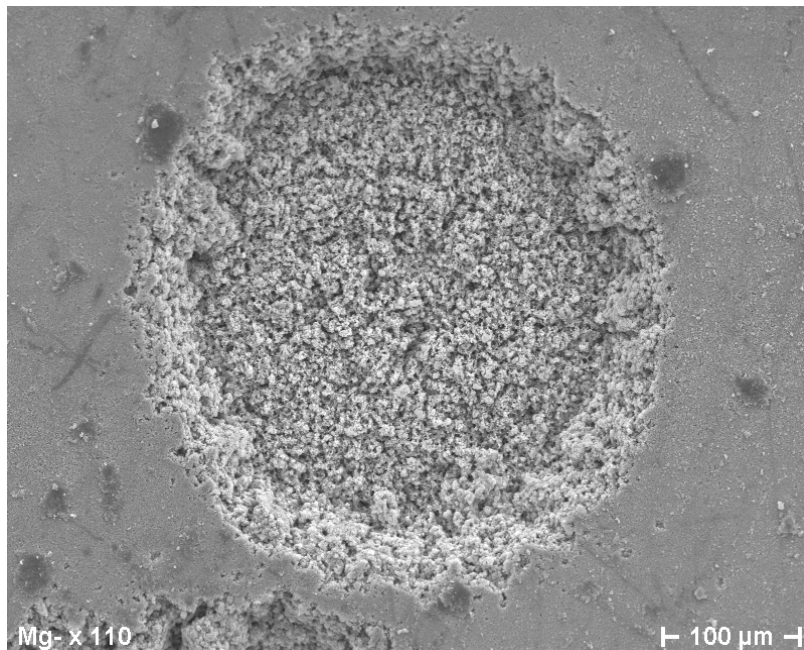


Abbildung 31: Aufnahme eines „Beschusskraters“ bei 110-facher Vergrößerung

Die Probe wurde in einer Probenhalterung auf einem x, y, z-Tisch fixiert, wodurch es möglich war, die Position der Probe in horizontaler, vertikaler und axialer Richtung zu verändern. Da zur Ausbildung des Plasmas der Fokus und damit die Entfernung zwischen Spiegeloptik und Probenoberfläche von großer Bedeutung sind, wird die z-Position in den Versuchsreihen nicht verändert.

Die Probe wurde nur in x oder y Richtung verschoben, um eine möglichst breit gestreute Abbildung des Materials zu erhalten. Die Verschiebung der Probe nach jeder Messung erhöht die Informationsdichte über die Materialprobe. Dargestellt ist dies in Abbildung 32.

Außerdem konnten mit dieser Vorgehensweise eventuelle Inhomogenitäten und daraus resultierende Messfehler eliminiert werden. In Abbildung 33 ist durch die starke Vergrößerung zu erkennen, dass die Proben homogen sind. Es wird deutlich, dass weder unterschiedliche Größen der Materialpartikel noch farbliche Wesensmerkmale zu erkennen sind.

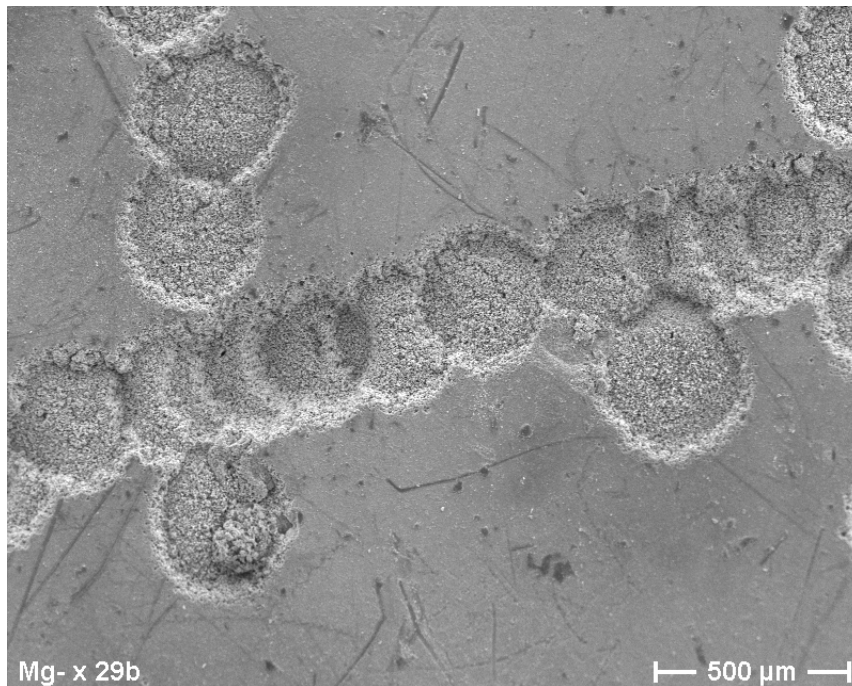


Abbildung 32: REM Aufnahme eines Teils der Probenoberfläche mit entstandenen Kratern

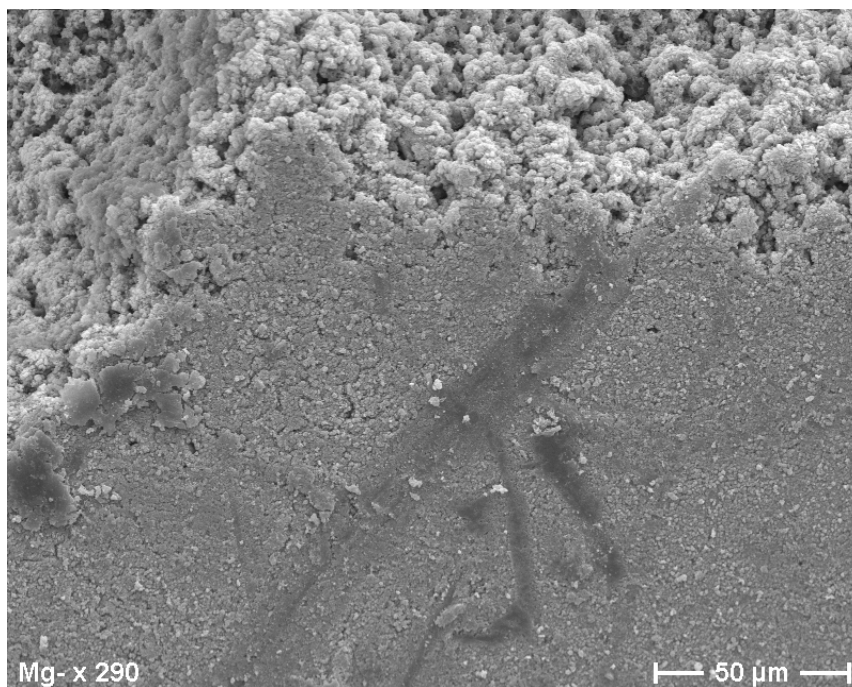


Abbildung 33: 290-fache Vergrößerung der Probenoberfläche

Nach diesen Untersuchungen wurden weitere Experimente zu Integral- oder Maxima-Berechnungen der Spektren sowie Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Änderung der Laserenergie durchgeführt.

6.4.1.1 Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Berechnungsmethode (Intensitäts- und Integralmethode)

Bevor die Versuche zur Erstellung der Kalibrierkurven durchgeführt werden konnten, wurden Testserien absolviert, die Informationen lieferten, ob die Auswertungen der Versuchsergebnisse mit Hilfe der Flächen unter den Spektralkurven oder die Intensitäten an den entsprechenden Wellenlängen verwendet werden sollten. Zu diesem Zweck wurden Analysen durchgeführt, in denen einerseits die Intensitäten der Spektren und andererseits die Integrale der Spektren verglichen werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Verwendung der Intensitäten genauere Werte ergab.

Dies kann damit erklärt werden, dass die Form der Kurven teilweise stark unterschiedlich ist. Es existieren steile und flache Steigungen, die die Fläche unterhalb der Kurven stark variieren lassen. Bei Testberechnungen unter Verwendung der Integralmethode sind die Genauigkeiten gegenüber den RFA-Werten schlechter ausgefallen als bei Verwendung der Peak Intensitätsmethode.

Aus diesem Grund wurden allen Kalkulationen in dieser Arbeit die reellen maximalen Intensitätswerte zugrunde gelegt.

6.4.1.2 Versuche zur Reproduzierbarkeit

Um Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu erhalten, wurden Proben zu verschiedenen Zeiten mit gleich bleibenden Versuchsparametern analysiert. In diesem Fall wurde eine Probe für 2000 ms bei einer Laserfrequenz von 20 Hz in gleich bleibendem axialem Fokus beschossen.

Die Spektren der beiden Versuche, die in einem Zeitraum von etwa 30 Minuten stattfanden, sind nachstehend dargestellt.

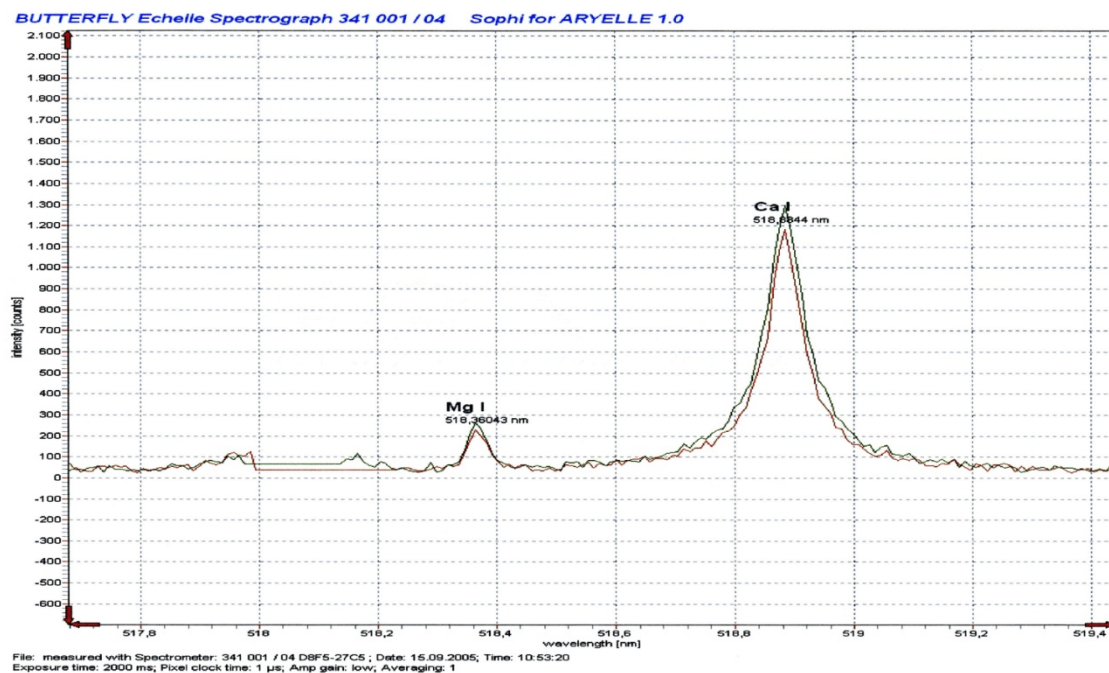


Abbildung 34: Versuch zum Nachweis der Reproduzierbarkeit an Hand zweier Spektren von Mg bei 518,360 nm und Ca bei 518,884 nm

Es ist zu erkennen, dass die Spektren nahezu identische Kurvenverläufe aufweisen.

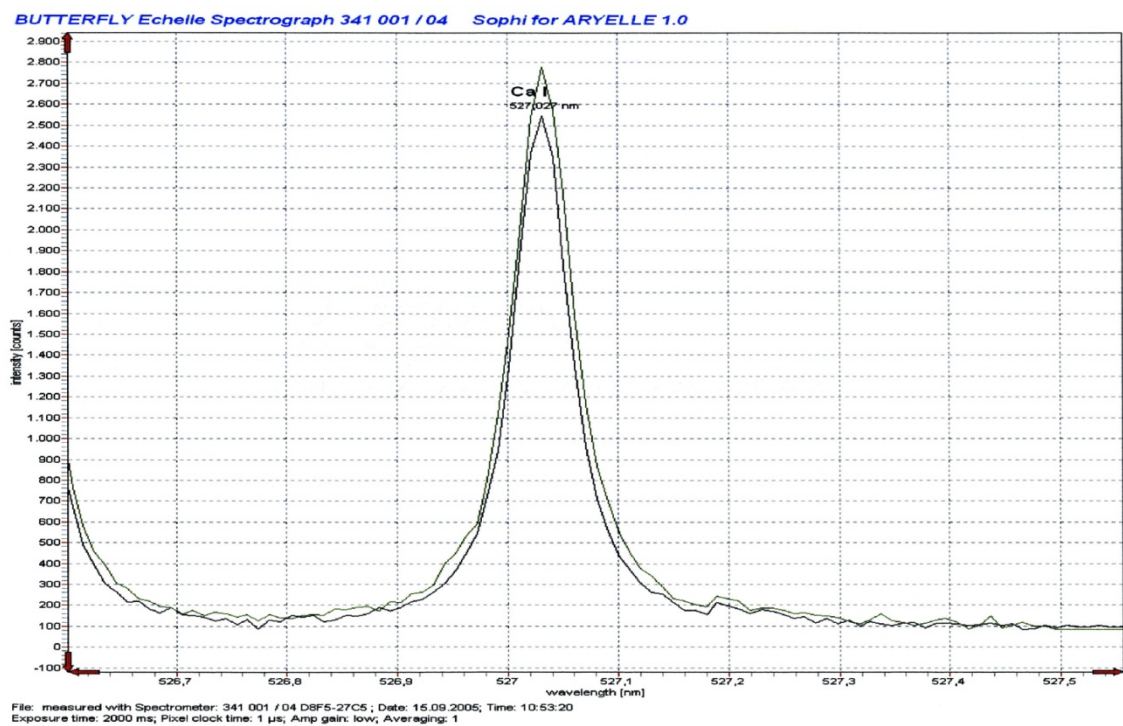


Abbildung 35: Versuch zum Nachweis der Reproduzierbarkeit Spektren von Ca 527,027 nm

Analog zu Abbildung 34 und Abbildung 35 konnten diese Erkenntnisse auch für die weiteren Elemente, wie Silizium, Aluminium, oder Mangan bestätigt werden.

Neben diesen Versuchsergebnissen wird ebenfalls in Abbildung 40 ff. gezeigt, dass eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben war.

6.4.1.3 Versuche unter Änderung der Laserenergie

Bei Versuchen zur Änderung der Laserenergie wurden Analysen in einem zeitlichen Abstand von einigen Minuten durchgeführt. Es wurde nur die zeitliche Länge des Beschusses und der Punkt des Beschusses verändert, d. h. es wurden Plasmen mit verschiedenen Energien erzeugt. Die Versuche wurden mit 1000, 2000, 3000 und 5000 ms Beschusszeit durchgeführt, was sich durch die farblichen Veränderungen der Spektren in Abbildung 36, Abbildung 37 und Abbildung 38 ausdrückt.

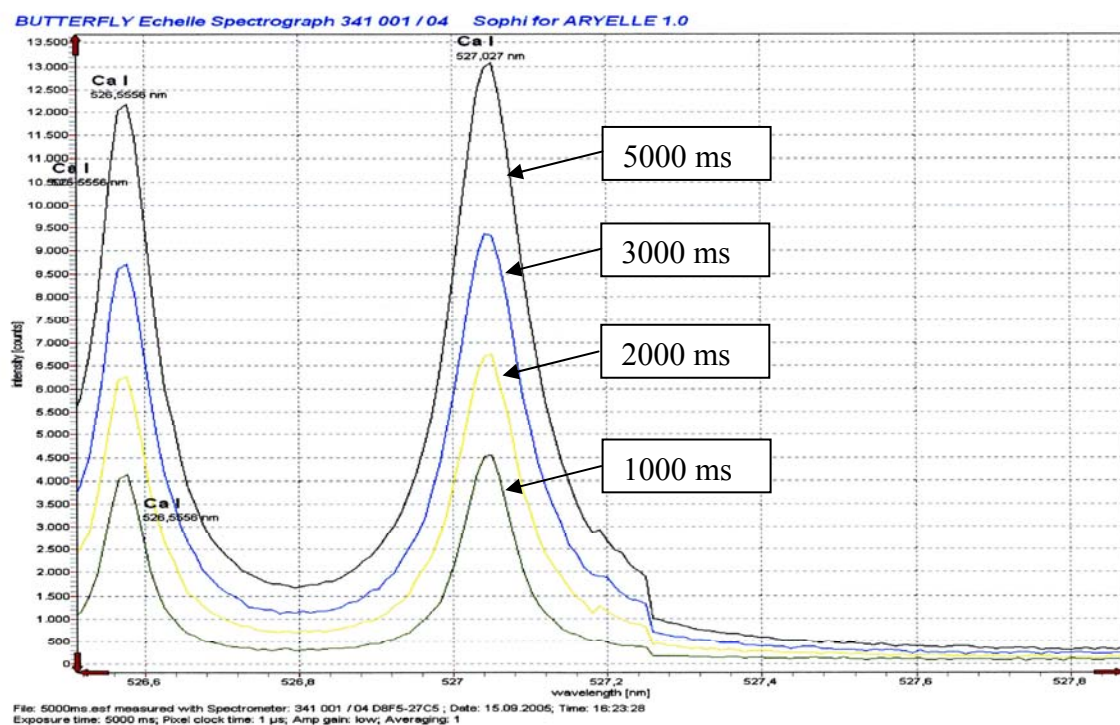


Abbildung 36: Veränderung der Intensität für Ca bei 527,027 nm

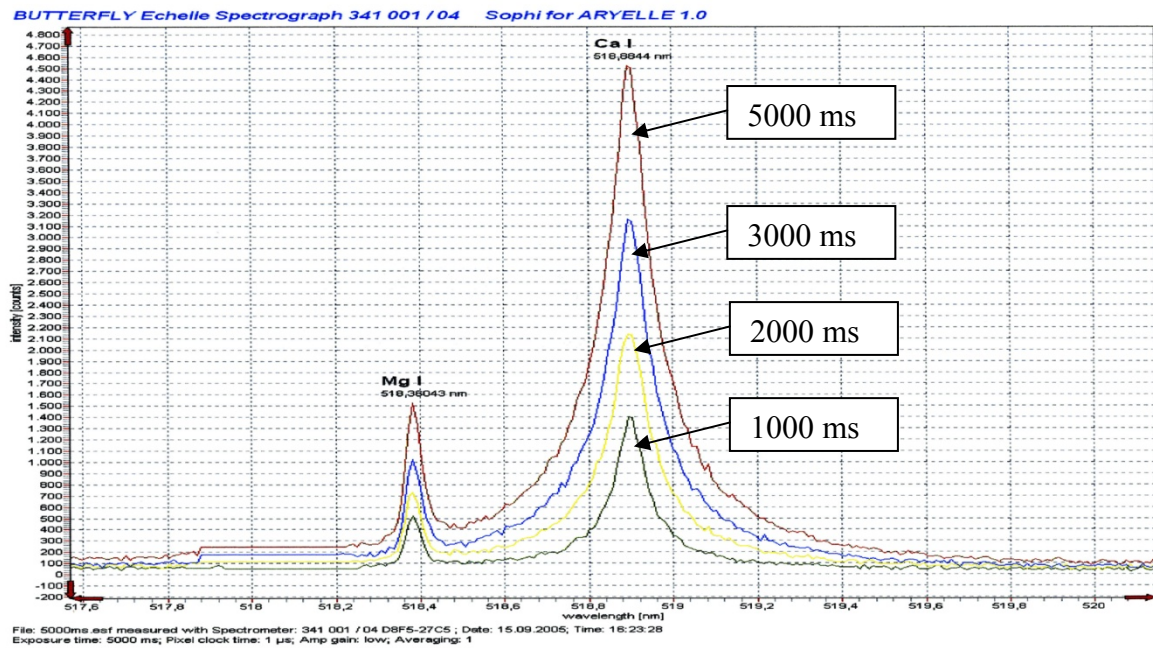


Abbildung 37: Veränderung der Peakkurven bei Ca 518,8844 nm und Mg bei 518,360 nm

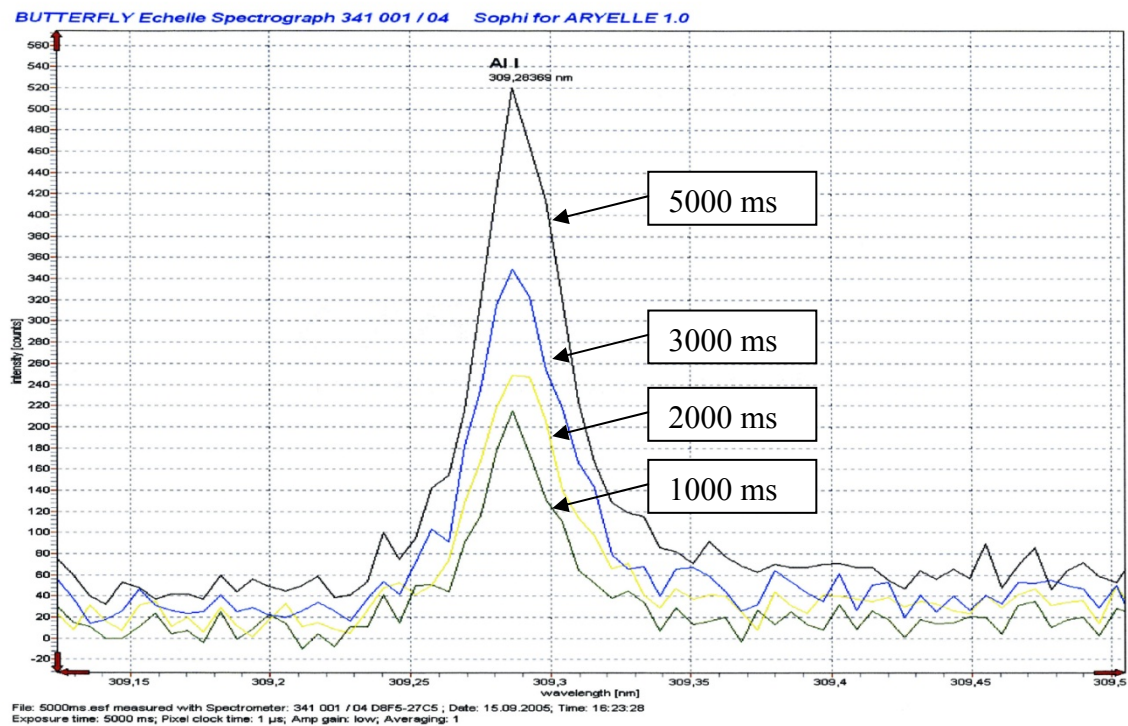


Abbildung 38: Veränderung der Spektren für Al bei 309,284 nm

Es ist zu erkennen, dass mit steigender Beschusszeit, und damit einhergehend steigendem Energieeintrag, die Peaks der Kurven ansteigen.

Weitergehende Untersuchungen zu den veränderten Energieeinträgen ergaben, dass nach einer durchgeführten Normierung mit Kalzium, der Quotient der ermittelten „counts“ nahezu gleich bleibt. Die vorhandenen Abweichungen, die in Tabelle 2 ersichtlich sind, lagen im Bereich der Messschwankungen.

Beschusszeit [ms]	Al [counts]	Ca [counts]	Normierung der counts Al/Ca
1000	220	4500	0,049
2000	250	6600	0,038
3000	350	9300	0,038
5000	520	13000	0,040
Beschusszeit [ms]	Mg [counts]	Ca [counts]	Normierung der counts Mg/Ca
1000	500	4500	0,111
2000	700	6600	0,106
3000	1000	9300	0,108
5000	1500	13000	0,115

Tabelle 2: Errechnete Quotienten der Intensitäten

Es konnte ermittelt werden, dass die Erhöhung der Intensität für Aluminium, Magnesium und Kalzium für alle zu untersuchenden Elemente gleichermaßen zu einer Erhöhung der Peaks führt. Der Quotient verändert sich nicht.

Analoge Untersuchungen in [76] bestätigen die erhaltenen Ergebnisse.

Dies ist exemplarisch sowohl für Aluminium und Kalzium als auch für Magnesium und Kalzium in Tabelle 2 dokumentiert. Aufgrund Versuchsbedingter Vorteile, wie beispielsweise Schnelligkeit des Messsystems, wurden die weiteren Versuche für diese Ausarbeitung mit einer Beschusszeit von 2000 ms durchgeführt.

6.4.2 Prinzip der Erstellung der Kalibriergeraden

Mit den aus den Vorversuchen erhaltenen Erkenntnissen konnten Kalibriergeraden generiert werden. Diese Geraden werden benötigt, da bei einer quantitativen Analyse mit LIPS, aber auch bei jeder anderen quantitativen Elementaranalyse, zwei verschiedene Arten der Kalibrierung existieren. Es wird unterschieden zwischen einer Methode, die sich auf interne Standards bezieht und einer Methode, die sich der Hilfe von Kalibrierungskurven oder Kalibrierungsgeraden [68] bedient.

In den durchgeführten Versuchen wurden mittels der zweitgenannten Methode (Erstellung von Kalibrierungsgeraden) Aussagen über die Quantität der in den Proben enthaltenen Elemente getroffen.

Zu diesem Zweck wurde das Messsystem mit Hilfe von Referenzproben kalibriert, die zuvor mit einem Röntgenfluoreszenzverfahren analysiert wurden. Diese Proben dienten im Folgenden als Standards.

Es wurden die im Versuchsprogramm beschriebenen Kalksteinmehle, zunächst ausschließlich Hydroxide, zur Erstellung der Regressionsgeraden verwendet.

Nachdem die oben beschriebenen Vorversuche zur Definition geeigneter Wellenlängen für die einzelnen zu untersuchenden Elemente Aluminium, Eisen, Magnesium, Mangan und Silizium durchgeführt worden sind, wurde durch eine Vielzahl von Versuchen an verschiedenen Tagen eine „Kalibriergeradenschar“ erzeugt.

In Vorgesprächen mit der Bundesanstalt für Materialforschung in Berlin wurde weiterhin festgelegt, dass die Abstände der einzelnen Elementgehalte, der so genannte linear dynamische Bereich, nicht zu groß gewählt werden dürfen, damit die Regressionsgeraden linear erzeugt werden konnten.

Die oberen und unteren Grenzen für die jeweiligen Elemente, gemäß der oberen und unteren Grenzgehalte der Referenzproben, wurden wie folgt festgelegt:

- Al: 0,007 % bis 0,106 %
- Mg: 0,266 % bis 1,134 %
- Mn: 0,001 % bis 0,032 %
- Fe: 0,006 % bis 0,840 %
- Si: 0,003 bis 0,154 %

Für die Elemente Al, Mg und Si waren darüber hinaus Proben vorhanden, bei denen die jeweiligen Massenprozentage höhere Werte hatten als oben angezeigt, so beispielsweise Aluminium mit 1,2 %. Diese wurden jedoch für die Versuchsdurchführung nicht verwendet, da keine belastbaren Aussagen zur Linearität zwischen allen Einzelwerten getätigt werden konnten. In Abbildung 39 und Abbildung 40 ist dies grafisch dokumentiert. Dort sind die Auswirkungen des so genannten linear dynamischen Bereichs und dessen Nachteile aufgezeigt.

Die Kalibrierproben zur Berechnung der Regressionsgeraden für Eisen und Magnesium hatten in der ersten Versuchsreihe folgende chemische Zusammensetzung (Tabelle 3):

Nummer	Chemie	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	SO ₃
1	Mg-1	74,60	0,44	0,01	0,014	0,008	0,001	0,002
2	Mg-2	74,40	0,54	0,05	0,034	0,030	0,015	0,005
3	Mg-3	74,60	0,66	0,11	0,071	0,059	0,024	0,009
4	Mg-4	67,20	1,88	6,89	2,280	1,200	0,044	0,018
5	Mg-5	42,50	27,75	0,79	0,380	0,760	0,140	0,013
6	Mg-6	73,70	0,760	0,330	0,200	0,175	0,031	0,111
Elementanteile in [%]								
Nummer	Chemie	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn	S
1	Mg-1	53,339	0,265	0,003	0,007	0,006	0,001	0,001
2	Mg-2	53,196	0,326	0,023	0,018	0,021	0,011	0,002
3	Mg-3	53,339	0,398	0,051	0,038	0,041	0,017	0,004
4	Mg-4	48,048	1,134	3,218	1,206	0,840	0,032	0,007
5	Mg-5	30,388	16,733	0,369	0,201	0,532	0,101	0,005
6	Mg-6	52,696	0,458	0,154	0,106	0,123	0,022	0,045

Tabelle 3: Elementzusammensetzung der Kalibrierproben für Eisen und Magnesium.

Die Umrechnung von oxidischen zu elementaren Werten erfolgt in allen Fällen durch eine stöchiometrische Umrechnung.

Die chemische Analyse der Kalibrierproben zur Erstellung der Regressionsgeraden für Aluminium, Silizium und Mangan zeigte folgende Verteilung (Tabelle 4):

Nummer	Chemie	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	SO ₃
1	Mn-1	74,60	0,440	0,006	0,014	0,008	0,001	0,002
2	Mn-2	74,60	0,530	0,050	0,037	0,038	0,014	0,006
3	Mn-3	74,20	0,590	0,150	0,095	0,059	0,020	0,027
4	Mn-4	73,70	0,760	0,330	0,200	0,175	0,031	0,111
5	Mn-5	67,20	1,880	6,890	2,280	1,200	0,044	0,180
Elementanteile in [%]								
Nummer	Chemie	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn	S
1	Mn-1	53,34	0,27	0,003	0,007	0,006	0,001	0,001
2	Mn-2	53,34	0,32	0,023	0,020	0,027	0,010	0,002
3	Mn-3	53,05	0,36	0,070	0,050	0,041	0,014	0,011
4	Mn-4	52,70	0,46	0,154	0,106	0,123	0,022	0,045
5	Mn-5	48,05	1,13	3,218	1,206	0,840	0,032	0,072

Tabelle 4: Elementzusammensetzung der Kalibrierproben für Silizium und Mangan und Aluminium

Diese Kalibrierproben wurden verwendet, da diese die oben erwähnten, optimalen Voraussetzungen zur linearen Darstellung von Standards hatten.

Um die Auswirkungen der chemischen Veränderung durch die Umgebungsluft so gering wie möglich zu halten, wurden alle Proben in Exikatoreen gelagert und nur für die Zeit der Versuchsdurchführung aus den Exikatoreen entnommen. Die Lagerung an sich erfolgte in einer möglichst isothermen Umgebung (etwa Zimmertemperatur). Die Luftfeuchtigkeit wurde mit 38 % – 45 % ermittelt.

Nachdem für die zu untersuchende Kalksteinmatrix alle beschriebenen Vorversuche und detaillierte Literaturrecherchen beendet waren, wurden folgende Wellenlängen für optimal befunden:

- Al bei 309,284 nm
 - Mg bei 518,360 nm
 - Mn bei 370,608 nm
 - Ca als Normierungswellenlänge bei 527,027 nm
- im VIS Bereich.

Die Elemente Fe und Si konnten nicht im VIS Bereich zweifelsfrei detektiert werden, sie wurden im VUV Bereich analysiert.

- Fe bei 239,5626 nm
- Si bei 288,1577 nm

Im VUV Bereich wurde zur Normierung das Ca bei der Wellenlänge von 300,6861 nm ausgewählt.

Nachdem diese Wellenlängen zur Ermittlung der Kalibrierkurven festgelegt wurden, konnten zusätzlich weitere Versuche zur Festigung detaillierter Erkenntnisse durchgeführt werden. Dazu wurden die Ergebnisse der Standards mit den Ergebnissen der RFA-Analysen ständig verglichen.

6.5 Ermittelte Kalibriergeraden

In den Versuchen der vorliegenden Arbeit wurden, wie beschrieben, die Plasmen durch einen Laserstrahl erzeugt, d. h. die für diese Arbeit relevanten äußeren Eigenschaften des Plasmas entsprechen den Leistungsdaten des verwendeten Lasers (Pulsenergie, Wellenlänge und Dauer des Beschusses). Alle Leistungsdaten wurden während der gesamten Zeit der Versuche sowohl zur Erstellung der Regressionsgeraden als auch bei den späteren Versuchen zur Bestimmung von Proben mit unbekannter chemischer Zusammensetzung konstant gehalten.

Es konnten für die zu untersuchenden Elemente folgende Kalibriergeraden bzw. -Korridore erstellt werden.

6.5.1 Aluminium

Bei den Versuchen zur Erstellung der Kalibriergeraden für Aluminium wurden an sieben unterschiedlichen Tagen Ergebnisse ermittelt. Abbildung 39 repräsentiert die Ergebnisse inklusive des sehr hohen Al Wertes von 1,2 %. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Abstände der Gehalte in Prozent nicht zu groß werden dürfen, da keine aussagekräftigen Informationen über die Bereiche, hier von 0,1 bis 1,2 %, erhalten werden.

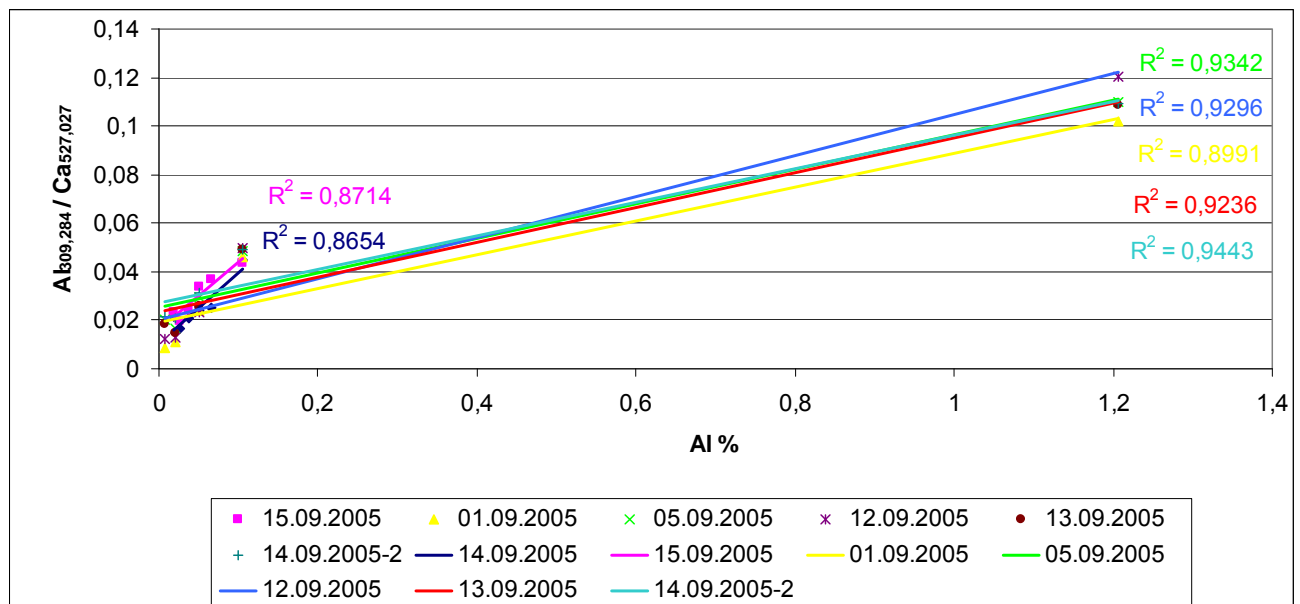


Abbildung 39: Darstellung der Regressionsgeraden für Al normiert zu Ca

Aus diesem Grund ist der maximale Wert bzw. die Kalibrierprobe mit dem Al-Gehalt von 1,2 % bei weiteren Messungen nicht betrachtet worden.

Abbildung 40 zeigt die so korrigierten Messergebnisse ohne den erhöhten Wert von Al=1,2 %.

Die Regressionslinie 15.09.2005-2 wurde als Ausreißer definiert und nicht in die Berechnung des Regressionskorridors mit einbezogen.

Bei allen weiteren Messungen, auch der anderen Elemente, wurde darauf geachtet, dass die Abstände der Massenprocente der einzelnen Proben nicht zu groß wurden, um die Genauigkeit und Aussagefähigkeit der Ergebnisse beizubehalten.

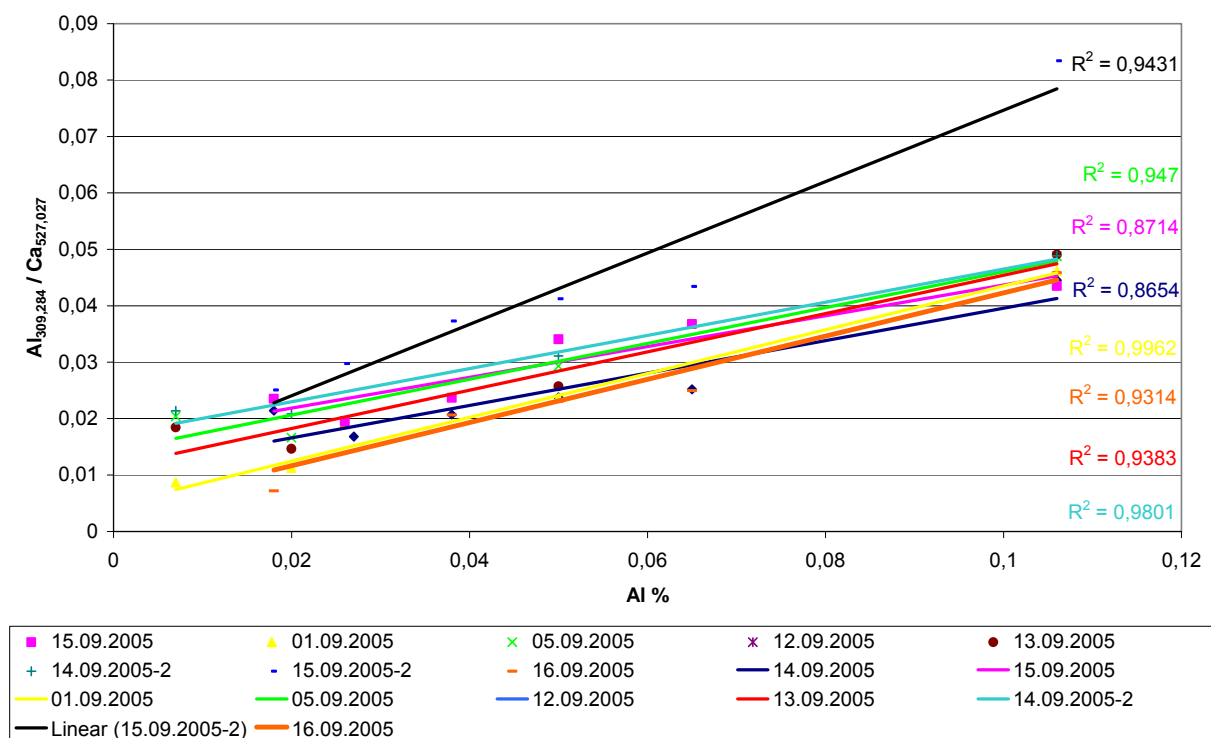


Abbildung 40: Differenzierte Darstellung der Regressionsgeraden für Aluminium

Aus den Ergebnissen der Messungen an unterschiedlichen Tagen wurde ein Regressionskorridor erstellt, der in Abbildung 41 dokumentiert ist.

Es wurden diejenigen Geraden verwendet, welche die obere Grenze der Tageslinien und die untere Grenze der Tageslinien für die jeweiligen Elemente aufwiesen. Auf diese Weise konnten für Aluminium zwei Geradengleichungen aufgestellt werden. Diese wurden als Grenzen des Regressionskorridors definiert (siehe Abbildung 41).

$$y_1 = 0,2943 x + 0,0171$$

$$y_2 = 0,3882 x + 0,9962$$

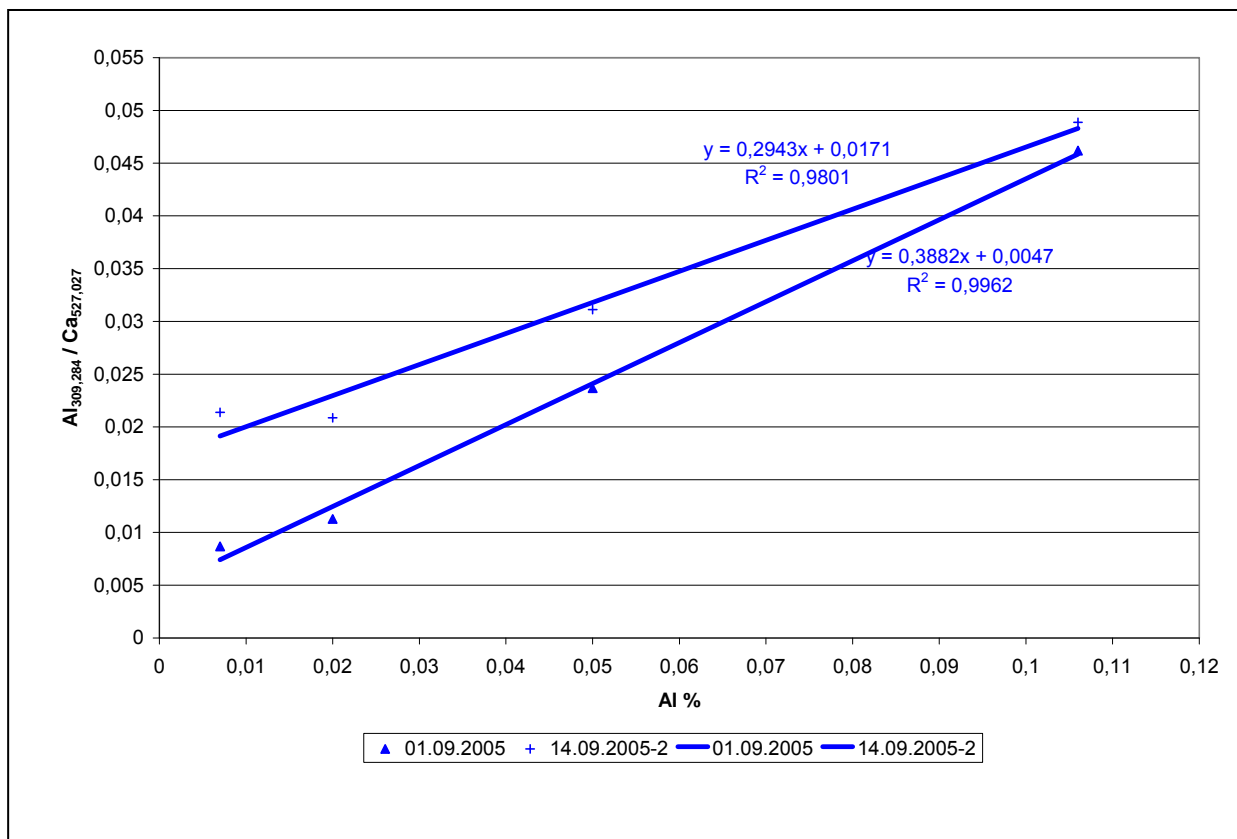


Abbildung 41: Erstellung des Regressionskorridors für Al

Analog zu der beschriebenen Vorgehensweise bei der Erstellung des Regressionskorridors für das Element Aluminium konnten im weiteren Verlauf der Versuche die Ergebnisse zur Bestimmung der jeweiligen Regressionskorridore der übrigen Elemente auf gleiche Weise erzeugt werden.

6.5.2 Magnesium

Bei der Erstellung der Geraden für Magnesium ist zu erkennen, dass die obere und untere Grenze des Korridors nahezu parallel verlaufen und damit über den gesamten Untersuchungsbereich konstante Ergebnisse ermittelt werden konnten.

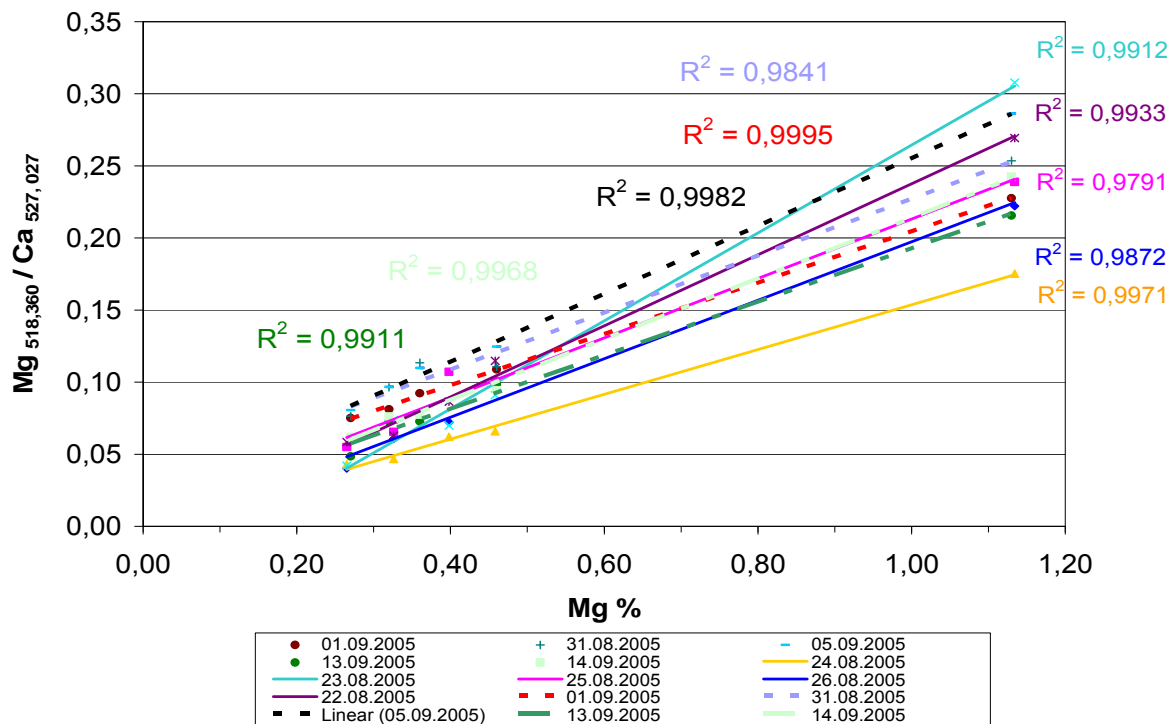


Abbildung 42: Darstellung der Regressionsgeraden für Mg normiert zu Ca

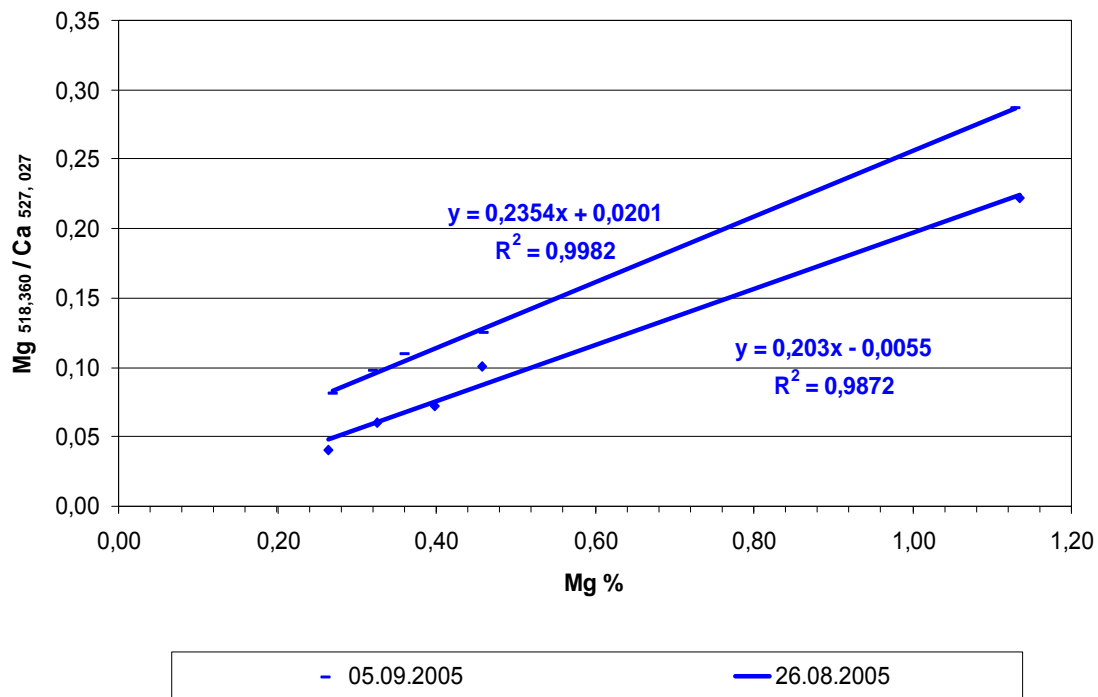


Abbildung 43: Erstellung des Regressionskorridors für Mg

6.5.3 Mangan

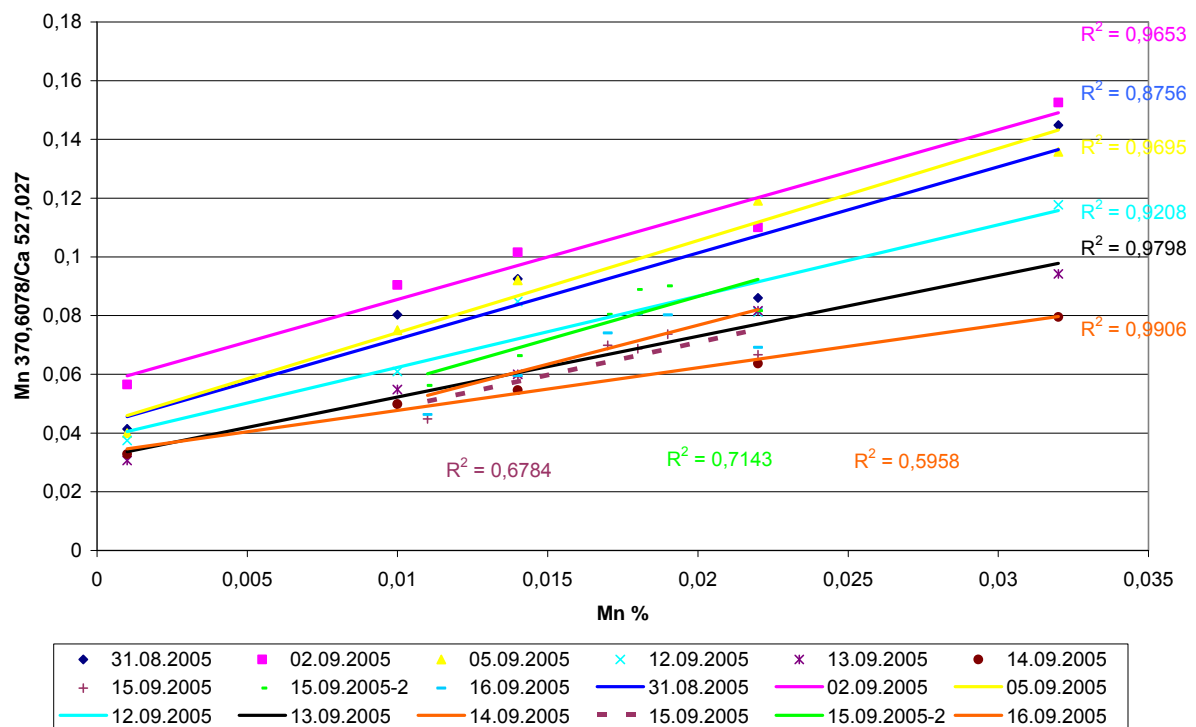


Abbildung 44: Darstellung der Regressionsgeraden für Mn normiert zu Ca

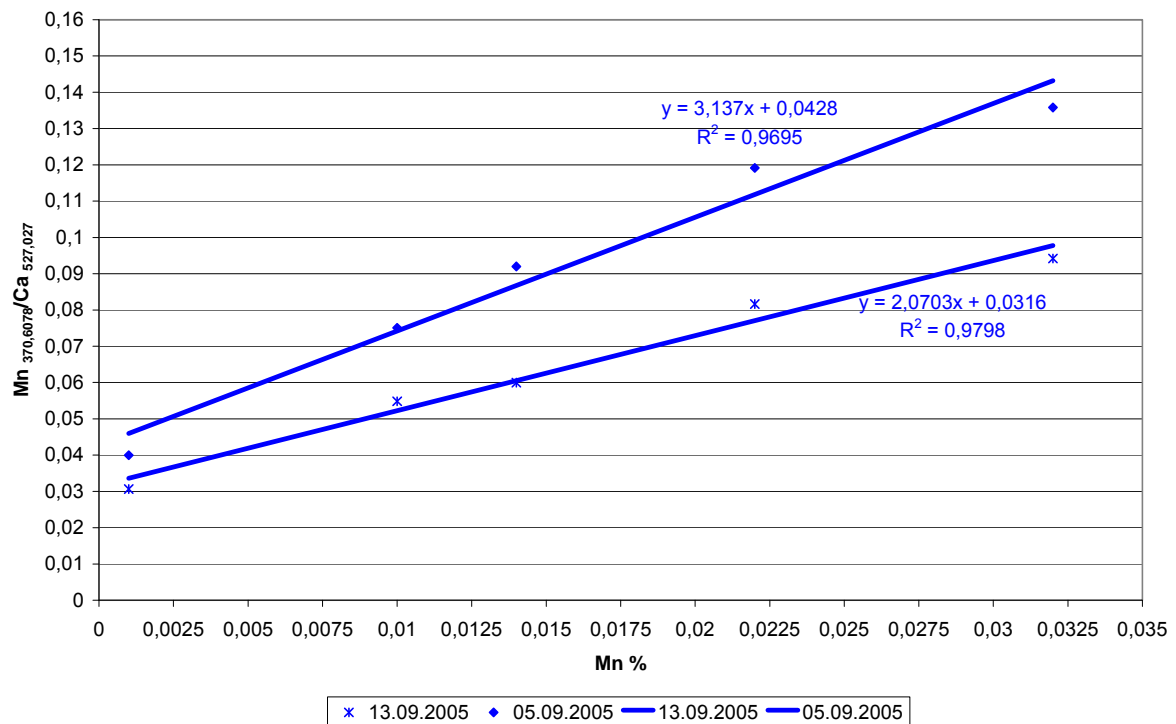


Abbildung 45: Erstellung des Regressionskorridors für Mn

Bei Mangan laufen die Geraden mit zunehmenden Elementgehalten auseinander, was zur Folge hat, dass die Ergebnisgenauigkeit gerade in den unteren Bereichen hoch ist.

6.5.4 Eisen

Im VUV-Bereich wurden folgende Ergebnisse erarbeitet.

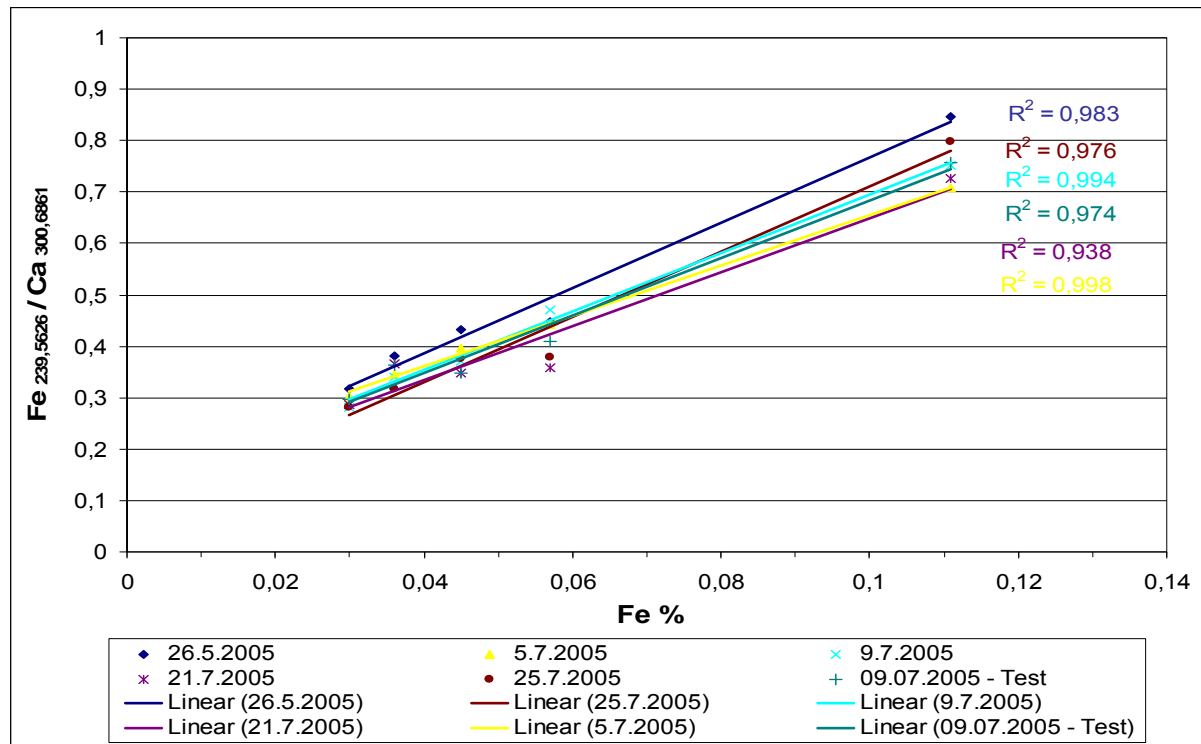


Abbildung 46: Darstellung der Regressionsgeraden für Fe normiert zu Ca

Bei Eisen und bei Silizium sind die Abweichungen, wie bei Magnesium, über den Untersuchungsbereich nahezu konstant.

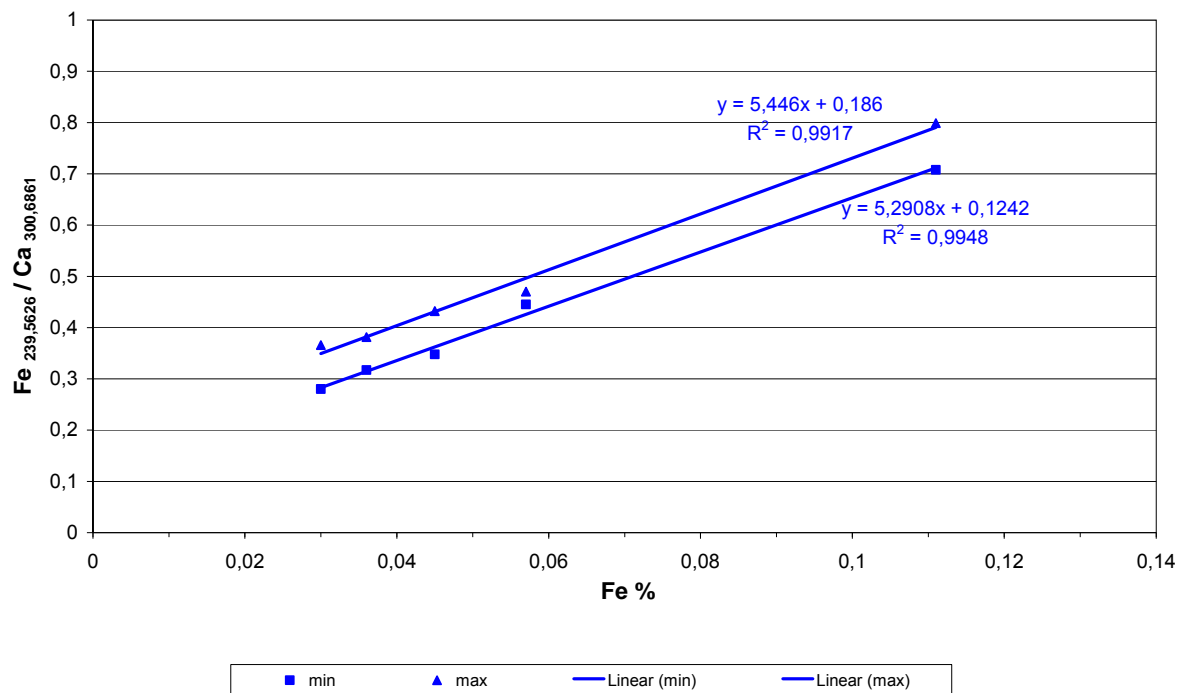


Abbildung 47: Erstellung des Regressionskorridors für Fe

6.5.5 Silizium

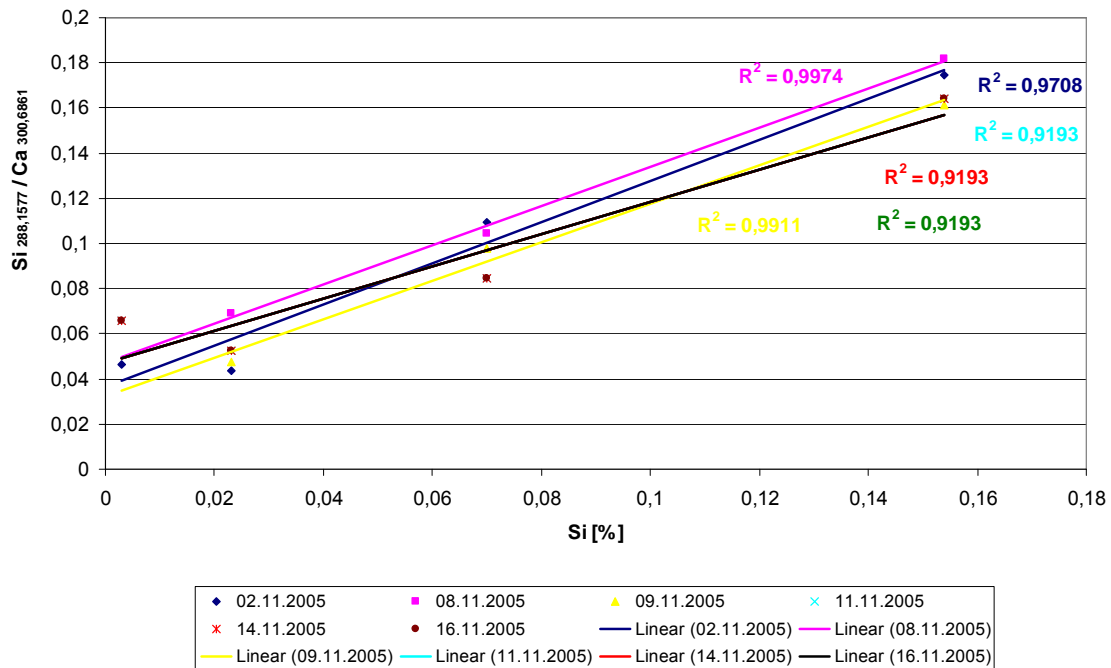


Abbildung 48: Darstellung der Regressionsgeraden für Si normiert zu Ca

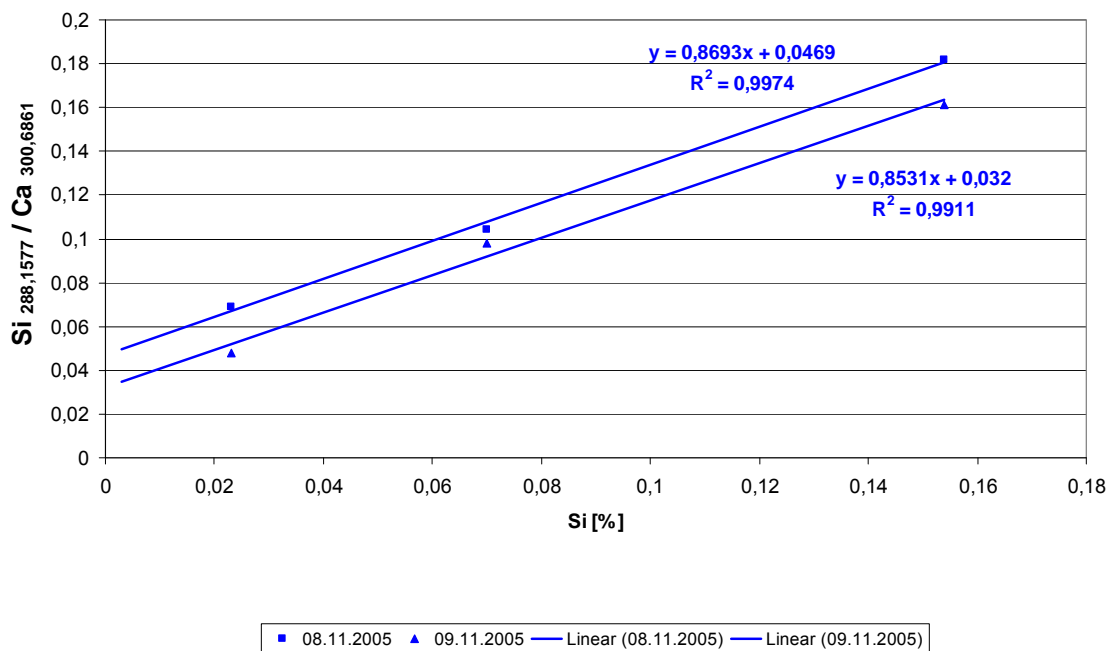


Abbildung 49: Erstellung des Regressionskorridor für Si

6.6 Vorgehensweise bei der quantitativen Analyse

Nachdem für die zu untersuchenden Elemente die Standards erstellt worden waren, konnten in anschließenden Schritten Untersuchungen zur Quantität der Elementgehalte in den Proben durchgeführt werden.

Die hier grafisch gezeigte Vorgehensweise zur Bestimmung der Massenprozent dient der Erläuterung und wurde in der weiteren Fortführung der Versuche mathematisch vollzogen.

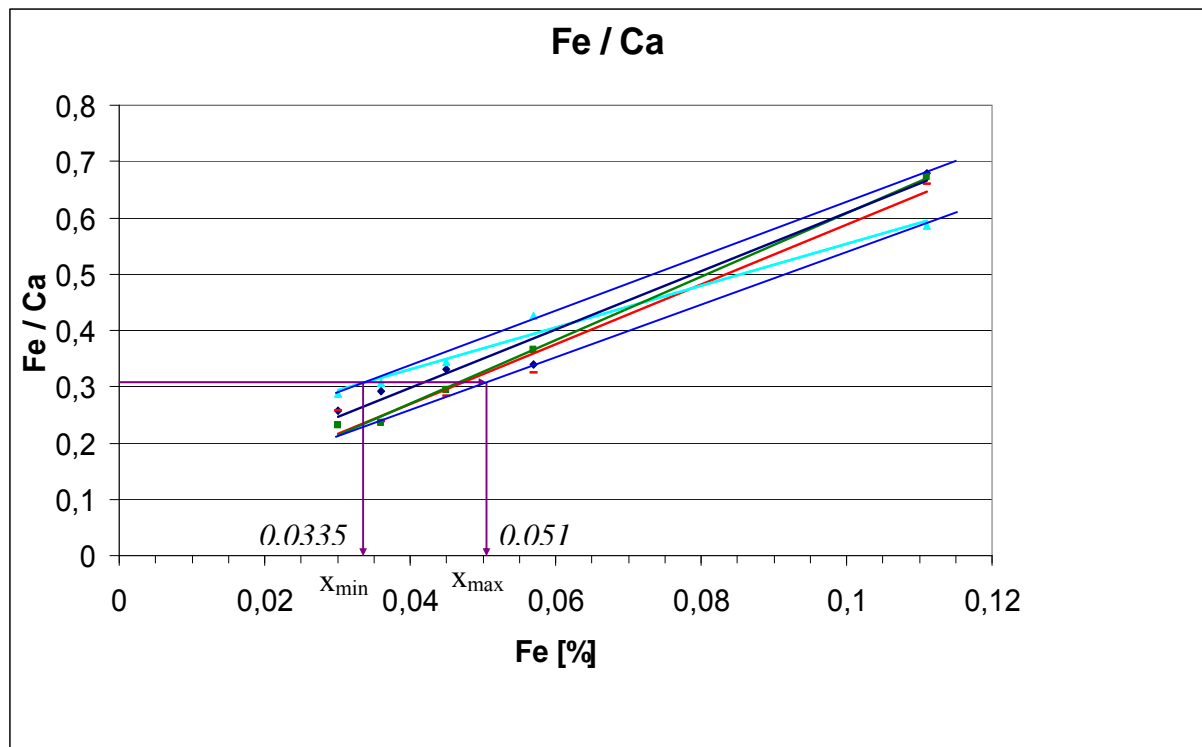


Abbildung 50: Darstellung der Massenprozentermittlung mit Hilfe der Kalibrierungskurven

In Abbildung 50 wurde willkürlich aus einer Messung ein Quotient von 0,3 eingesetzt um zu verdeutlichen, wie normierte Messwerte eingesetzt werden können, damit Aussagen zu Massenprozenten für das beprobte Material getätigt werden können.

Es gilt:

$$x = (x_{\min} + x_{\max}) / 2 \text{ in Prozent} \quad (\text{Gleichung 1})$$

$$x = (0,0335 + 0,051) / 2 = \underline{\underline{0,0423 \%}}$$

Für den in Abbildung 50 exemplarisch gezeigten Fall ergibt sich mit $x_{\min}=0,035$ und $x_{\max}=0,051$ für Eisen ein Massenprozentanteil von $x=0,0423 \%$ in der Probe.

Es wurde die Geradengleichung

$$y = mx + a \quad (\text{Gleichung 2})$$

nach x aufgelöst, wodurch sich

$$x = (y - a) / m \quad (\text{Gleichung 3})$$

ergibt.

Gemäß dieser Gleichung konnte basierend auf der unteren Grenzgeraden ein Wert x_{\max} , und bezüglich der oberen Grenzgeraden ein Wert x_{\min} berechnet werden. Eingesetzt in Gleichung 1 ergibt sich daraus der gesuchte Elementgehalt der Probe in Massenprozent.

Zur vertiefenden Erläuterung wird im folgenden Kapitel in weiteren Details die Vorgehensweise dieser Kalkulation dargestellt. Es wird beispielhaft ein Magnesiumwert ermittelt.

6.7 Erste Versuchsreihe mit Proben unbekannter Zusammensetzung

Nachdem durch die beschriebene Vorgehensweise für jedes zu ermittelnde Element Regressionskurven erstellt worden waren und somit die Grundlage geschaffen wurde um eine quantitative Elementaranalyse durchzuführen, konnte in weiteren Schritten mit der Ermittlung von Massenprozenten an Proben unbekannter Zusammensetzung begonnen werden.

Es wurden insgesamt 15 unbekannte Kalksteinprodukt-Proben in gepresster Form analysiert. Die Gehalte der Proben sind im Vorfeld durch eine Röntgen-Floureszenz-Analyse bestimmt worden.

Die Proben wurden in der Versuchsanlage unter gleichen Versuchsbedingungen (Beschusszeit, Fokus, Außentemperatur, Luftfeuchtigkeit) wie die Versuche zur Standardbestimmung untersucht.

Bei der Durchführung der Versuche wurden Umgebungstemperaturen zwischen 20 und 25 ° C gemessen, die Luftfeuchtigkeit betrug 28 bis 45 %, wobei die Probenlagerung im Exikator statt gefunden hat. Eine Kalibrierung des Systems wurde zu Beginn eines jeden Messtages mit Hilfe einer Quecksilberlampe vorgenommen.

Hinsichtlich der mineralischen Zusammensetzung werden die Proben mit den Nummern 1 bis 5 den Kalziumoxiden, 6 bis 10 den Kalziumhydroxiden und 11 bis 15 den Kalziumkarbonaten zugeordnet.

Jede Probe wurde 20-25 Mal mit dem Laserstrahl beschossen, so dass entsprechend 20 bis 25 Messwerte erhalten wurden. Jedes Ergebnis besteht aus 40 Einzelmessungen, die EDV-gestützt rechnerisch als Einzelwert ausgegeben wurden.

Unter Verwendung einer Laserfrequenz von 20 Hz und einer Beschusszeit von 2000 ms werden Versuche auf der gesamten Oberfläche des Analyts durchgeführt, um eine möglichst große Erfassung der Oberfläche zu gewährleisten.

In Abbildung 51 und Abbildung 52 wird gezeigt, wie die Ergebnisse der Versuche erfasst wurden und weiterverarbeitet werden konnten.

In Spalte A ist die Anzahl der Versuche auf dem jeweiligen Probenkörper dargestellt.

Die Spalten B bis E zeigen für die einzelnen Versuche die jeweiligen Intensitäten bezüglich der entsprechenden Wellenlängen.

Die Spalten H bis J geben den Wert der einzelnen Intensitäten nach Normierung mit Kalzium an. Bei den Quotienten wurde ein Mittelwert und die Standardabweichung gemäß der Formeln in Kapitel 5.2 bestimmt. Die markierten Werte wurden für den VIS Teil der Probe Nummer 10 ermittelt.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	VIS 10										
2											
3		Al I 309,284	Ca I 527,027	Mg I 518,360	Mn I 370,608			Al / Ca	Mg / Ca	Mn / Ca	
4	0	337	4478	721	115			0,075	0,161	0,026	
5	1	466	5428	920	132			0,086	0,169	0,024	
6	2	450	5412	826	140			0,083	0,153	0,026	
7	3	481	5370	866	143			0,090	0,161	0,027	
8	4	453	5034	811	133			0,090	0,161	0,026	
9	5	448	5475	924	124			0,082	0,169	0,023	
10	6	450	5247	867	144			0,086	0,165	0,027	
11	7	264	3267	717	123			0,081	0,219	0,038	
12	8	469	4515	1015	148			0,104	0,225	0,033	
13	9	443	5261	832	155			0,084	0,158	0,029	
14	10	461	5324	904	158			0,087	0,170	0,030	
15	11	454	5103	940	129			0,089	0,184	0,025	
16	12	485	5596	974	141			0,087	0,174	0,025	
17	13	432	5150	858	127			0,084	0,167	0,025	
18	14	427	5090	842	133			0,084	0,165	0,026	
19	15	549	5710	947	135			0,086	0,166	0,024	
20	16	490	5450	916	125			0,090	0,168	0,023	
21	17	458	5081	918	141			0,090	0,161	0,028	
22	18	459	5023	887	132			0,091	0,177	0,026	
23	19	428	5024	968	119			0,085	0,193	0,024	
24	20	416	4967	842	133			0,084	0,170	0,027	
25	21	389	4820	915	126			0,081	0,190	0,026	
26	22	647	6812	1140	142			0,095	0,187	0,021	
27	Mean value	450,3	5158,2	897,8	134,7			0,0871	0,1745	0,0264	
28											
29											
30											
31											
32											
33											

Abbildung 51: Werteerfassung der unbekannten Proben Nr. 10

Es konnte beispielsweise für die Probe Nummer 10 je ein Wert für Al / Ca, Mg / Ca und Mn / Ca ermittelt werden, die in die Regressionsgeradengleichung eingesetzt wurden.

Nachstehend wird die Ermittlung des Magnesiumwertes der Probe Nummer 10 beispielhaft dargestellt.

Normierter Mittelwert für Mg der Probe 10 am 30.11.2005: = 0,1745.

Normierter Mittelwert für Mg der Probe 10 am 8.12.2005 : = 0,1638

So konnte, wie in Abbildung 52 gezeigt, durch den Versuch mit der Bezeichnung 30.11.2005 und den Versuch mit der Bezeichnung 8.12.2006 jeweils ein Mittelwert dargestellt werden, der eingesetzt in die Regressionsgeraden ein x_{\min} und x_{\max} am jeweiligen Versuchstag ergab.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1		Mg in Prozent											
2		mit Hilfe der zwei erstellten Regressionsgeraden											
3													
4		Für Mg sind folgende zwei Geradengleichungen analysiert worden:											
5													
6		$y=0,2354x+0,0201$		daraus folgt:	$x_{\min}=(y-0,0201)/0,2354$								
7													
8		$y=0,203x+0,0055$		daraus folgt:	$x_{\max}=(y-0,0055)/0,203$								
9													
10													
11		$(x_{\min} + x_{\max})/2=z$		$z=Mg$ in %									
12													
13		Damit eine Aussage getroffen werden kann, wie genau z ist, muss ein weiterer Faktor eingebracht werden.											
14		Dieser Faktor wird als a bezeichnet!											
15		$a=(x_{\min} - x_{\max})/2$											
16													
17													
18		Für Mg sind folgende Quotienten ermittelt worden.											
19		30.11.2005		8.12.2005									
20	1	0,1531		0,1024				x_{\min}	x_{\max}		x_{\min}	x_{\max}	
21	2	0,1015		0,0890				0,5652	0,7273		0,3496	0,4774	
22	3	0,0553		0,0601				0,3457	0,4728		0,2928	0,4115	
23	4	0,1295		0,1269				0,1497	0,2456		0,1699	0,2689	
24	5	0,0805		0,0917				0,4647	0,6108		0,4539	0,5982	
25	6	0,0515		0,0502				0,2565	0,3694		0,3041	0,4245	
26	7	0,0295		0,0491				0,1335	0,2268		0,1280	0,2204	
27	8	0,0505		0,0520				0,0401	0,1184		0,1234	0,2150	
28	9	0,0516		0,0528		OH2		0,1293	0,2219		0,1355	0,2291	
29	10	0,1745		0,1638				0,1339	0,2272		0,1391	0,2332	
30	11	0,0465		0,0785				0,6557	0,8323		0,6104	0,7797	
31	12	0,0417		0,0433				0,1125	0,2024		0,2525	0,3647	
32	13	0,0394		0,0424		CO3		0,0917	0,1783		0,0987	0,1864	
33	14	0,2052		0,2312				0,0821	0,1671		0,0948	0,1818	
34	15	0,1876		0,1984				0,7864	0,9838		0,8969	1,1119	
35								0,7117	0,8973		0,7574	0,9502	
36													

Abbildung 52: Darstellung der Ergebnisermittlung für Magnesium der Versuche vom 30.11. und 8.12.2005

$$X_{\text{mittel}} : 30.11.2005 = 0,744 = X_1 \text{ in Prozent}$$

$$X_{\text{mittel}} : 8.12.2005 = 0,6951 = X_2 \text{ in Prozent}$$

$$(X_1 + X_2) / 2 = 0,7195 \text{ in Prozent}$$

Der Wert 0,7195 ist als der ermittelte Massenprozentwert für Mg der Probe 10 in Tabelle 5 für Magnesium zu erkennen.

Entsprechend des hier für Magnesium beschriebenen Verfahrens sind die Analysenwerte der 15 Proben mittels LIPS in Tabelle 5 dokumentiert.

Zum Vergleich sind in einer weiteren Spalte die Ergebnisse der RFA-Analyse gegenüber gestellt.

Eine Gesamtdarstellung von Ergebnissen der ersten Versuchsreihe zur Ermittlung unbekannter Massenprocente ist im nächsten Kapitel tabellarisch und grafisch aufgezeigt.

6.7.1 Ergebnisse der ersten Versuchsreihe

Diese Ergebnisse wurden im Wellenbereich von 300 – 750 nm ermittelt.

	Anteil Al [%]			Anteil Mg [%]			Anteil Mn [%]		
	LIPS	RFA		LIPS	RFA		LIPS	RFA	
1	0,5324	0,064	CaO	0,5299	0,488	CaO	0,0051	0,022	CaO
2	< 0,007	0,037		0,3807	0,446		< 0,001	0,015	
3	< 0,007	0,016		0,2085	0,181		< 0,001	< 0,001	
4	< 0,007	0,026		0,5319	0,645		< 0,001	0,017	
5	< 0,007	0,058	Ca(OH) ₂	0,3386	0,494	Ca(OH) ₂	< 0,001	0,003	Ca(OH) ₂
6	< 0,007	0,026		0,1772	0,374		< 0,001	0,012	
7	0,0289	0,016		0,1242	0,169		< 0,001	0,004	
8	< 0,007	0,053		0,179	0,356		< 0,001	0,017	
9	0,0732	0,18	CaCO ₃	0,1833	0,344	CaCO ₃	< 0,001	0,03	CaCO ₃
10	< 0,106	1,244		0,7195	1,2		< 0,001	0,034	
11	0,0202	0,016		0,233	0,217		< 0,001	0,009	
12	0,043	0,032		0,1388	0,205		< 0,001	< 0,001	
13	0,0729	0,037		0,1315	0,157		< 0,001	0,007	
14	< 0,106	1,673		0,9448	1,043		< 0,001	0,081	
15	< 0,106	2,228		0,8291	1,097		< 0,001	0,029	

Tabelle 5: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VIS Wellenlängenbereich

Die ermittelten Ergebnisse für den Wellenlängenbereich von 200 bis 300 nm ergaben folgendes Bild.

	Anteil Fe [%]			Anteil Si [%]		
	LIPS	RFA		LIPS	RFA	
1	0,0037	0,063	CaO	0,3307	0,098	CaO
2	0,0037	0,042		0,0092	0,047	
3	0,0037	0,014		0,0087	0,009	
4	0,015	0,091		0,0237	0,079	
5	0,056	0,084	Ca(OH) ₂	0,0841	0,112	Ca(OH) ₂
6	0,0193	0,028		0,0336	0,033	
7	0,0121	0,021		0,0458	0,042	
8	0,0374	0,042		0,0579	0,079	
9	0,2397	0,182	CaCO ₃	0,3444	0,673	CaCO ₃
10	0,7876	0,853		1,0517	3,342	
11	0,0193	0,021		0,0228	0,019	
12	0,0037	0,014		0,1304	0,112	
13	0,137	0,056		0,1566	0,047	
14	1,3498	1,098		2,2402	5,754	
15	1,0517	1,105		2,7413	5,861	

Tabelle 6: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VUV Wellenlängenbereich

Bei den Proben, die in der Auswertung mit einem > oder < Zeichen gekennzeichnet sind, entsprach der gemessene Wert nicht dem Wertebereich, der bei den Kalibrierproben vorlag und konnte deswegen nicht näher bestimmt werden (siehe auch Abbildung 53 und Abbildung 54).

Es zeigte sich beispielsweise für Aluminium, dass Standards Massenprozent aufwiesen, die von 0,007 bis 0,106 % reichten. Die zu untersuchenden Proben hatten einen Wertebereich von 0,007 bis 2,25 % Al.

Die Wertebereiche werden in den folgenden Abbildungen für die Kalibrierproben und die unbekannten Proben grafisch dargestellt. Die Einteilung erfolgt gemäß den Wellenlängenbereichen der Versuche.

Es ist zu erkennen, dass starke Abweichungen der Kalibrierproben zu den unbekannten Proben vorlagen.

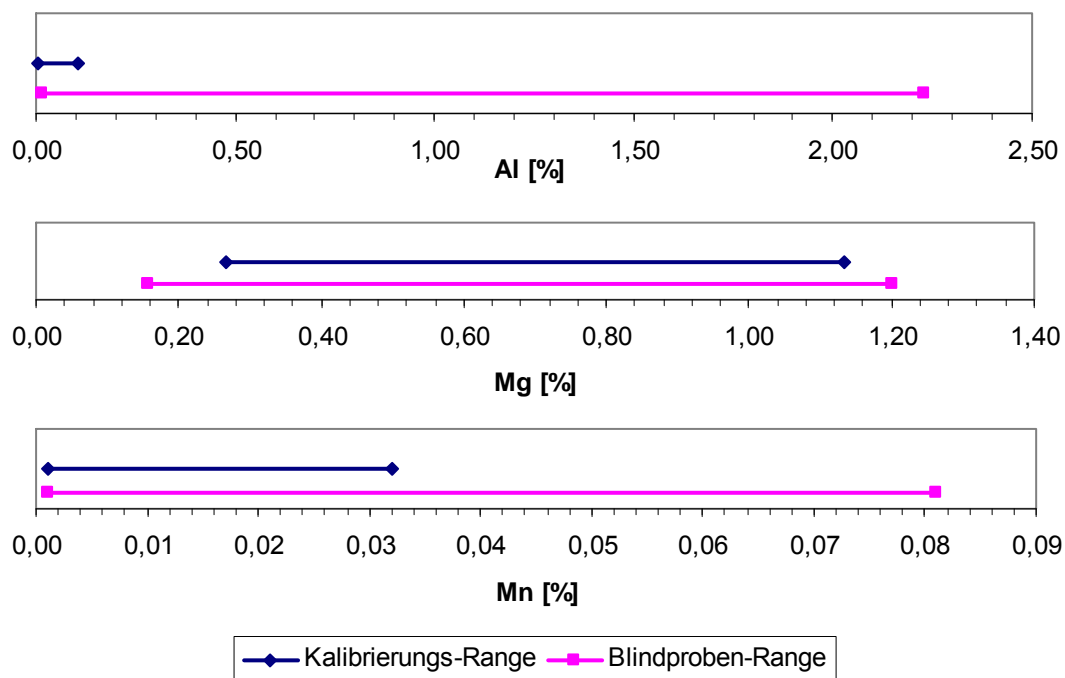


Abbildung 53: Wertebereich der einzelnen Elemente der Kalibrier- und unbekannten Proben (VIS Bereich)

In Abbildung 54 werden die unterschiedlichen Gehalte für den VUV Wellenlängenbereich als Zahlenstrahl dargestellt.

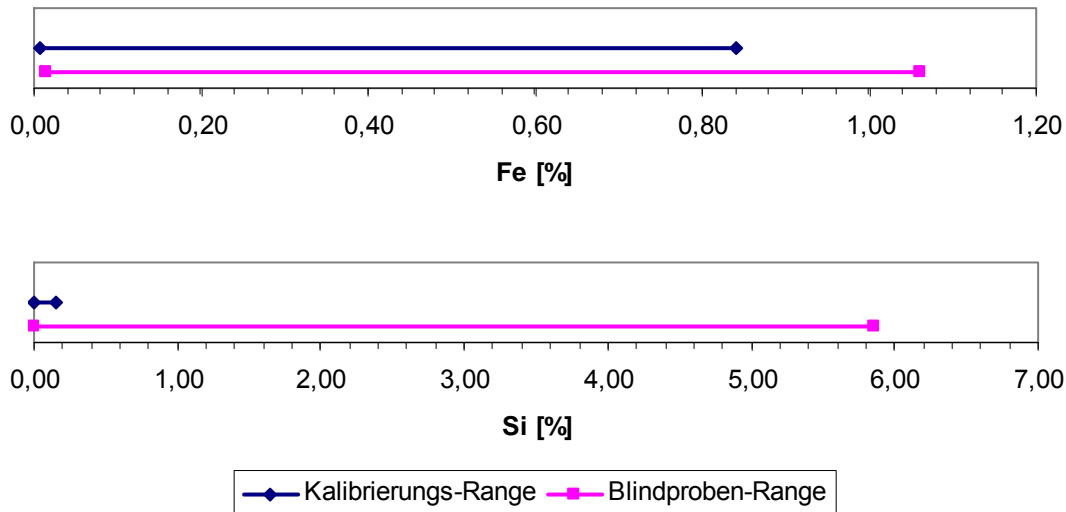


Abbildung 54: Wertebereich der einzelnen Elemente der Kalibrier- und unbekannten Proben (VUV Bereich)

Die Wertebereiche wurden in der zweiten und dritten Versuchsreihe verändert und angeglichen. Auf den folgenden Seiten sind die Ergebnisse aus Tabelle 5 und Tabelle 6 der ersten Messreihe grafisch dokumentiert. Die Abbildung 55 bis Abbildung 58 zeigen die gegenübergestellten Ergebnisse der LIPS- und RFA-Analytik. Auf der x-Achse sind die Probennummern dargestellt. Auf der y-Achse sind die jeweiligen Massenprozent der Elemente der RFA- und LIPS-Analyse aufgetragen.

Die mit einem Kreis markierten Nummern zeigen diejenigen Proben, in denen der Wertebereich der Massenprozent der Kalibrierproben und der unbekannten Proben nicht übereinstimmt und die somit nicht betrachtet wurden. Bei den Proben 6 bis 10 waren die mineralischen Zusammensetzungen der Kalibrier- und unbekannten Proben gleich (Hydroxide).

Die Proben 1 bis 5 und 11- 15 waren Oxide bzw. Karbonate und sind aus diesem Grund ebenfalls grafisch hervorgehoben.

Mangan konnte in dieser Messreihe nicht detektiert werden und fehlt in der grafischen Darstellung.

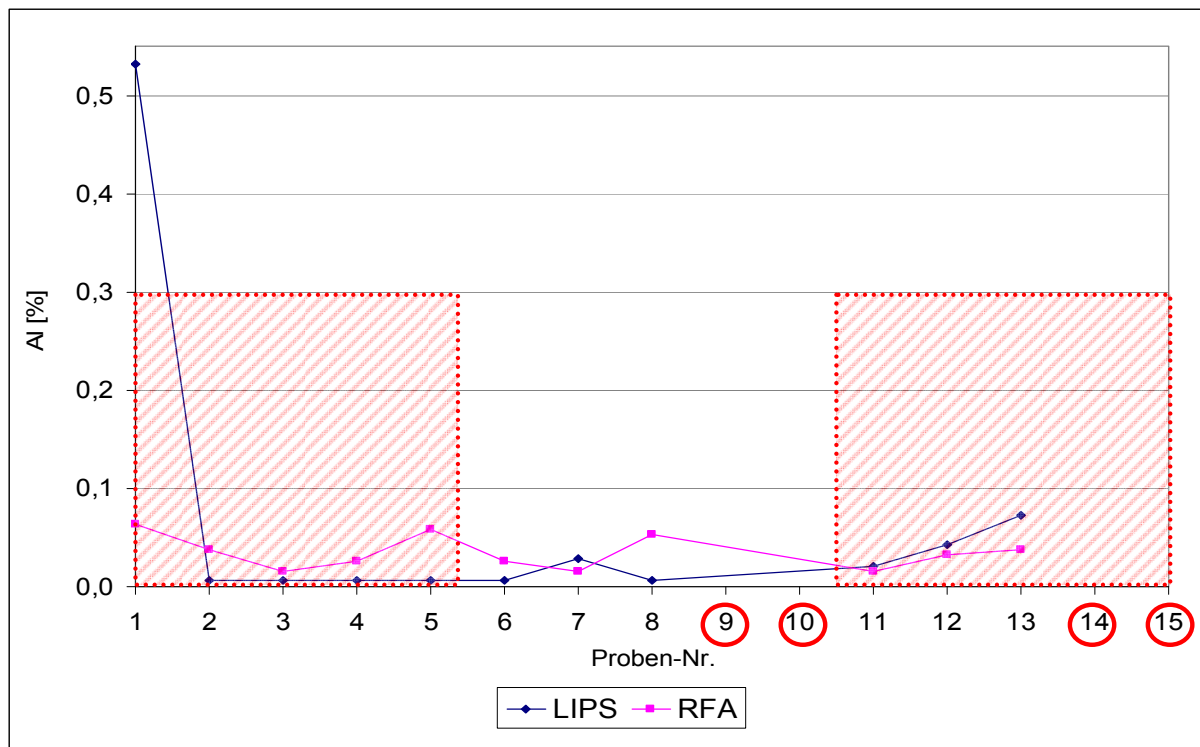


Abbildung 55: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Al

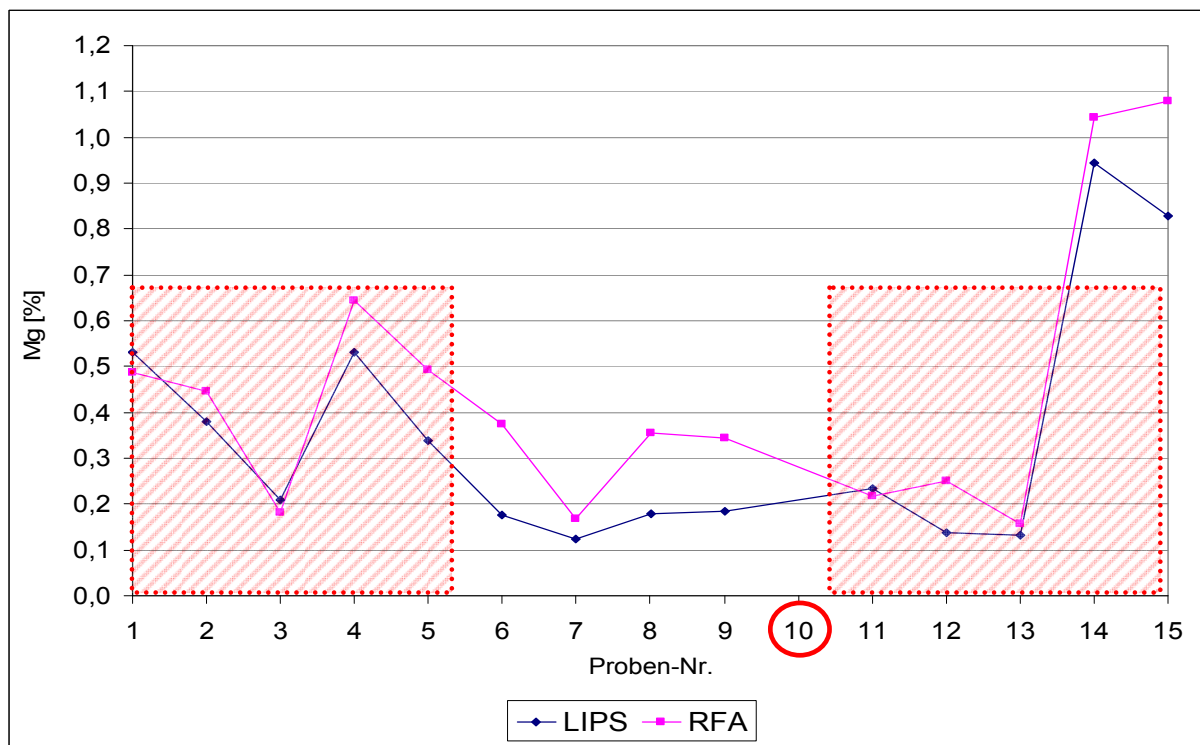


Abbildung 56: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Mg

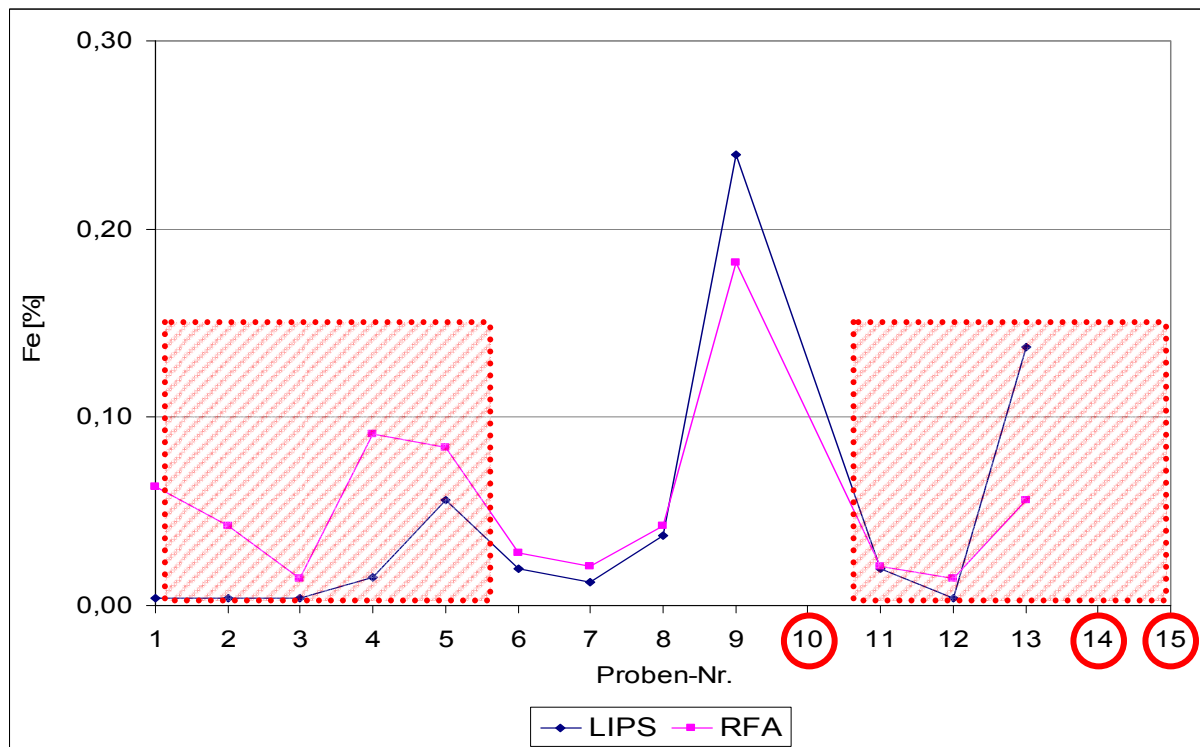


Abbildung 57: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Fe

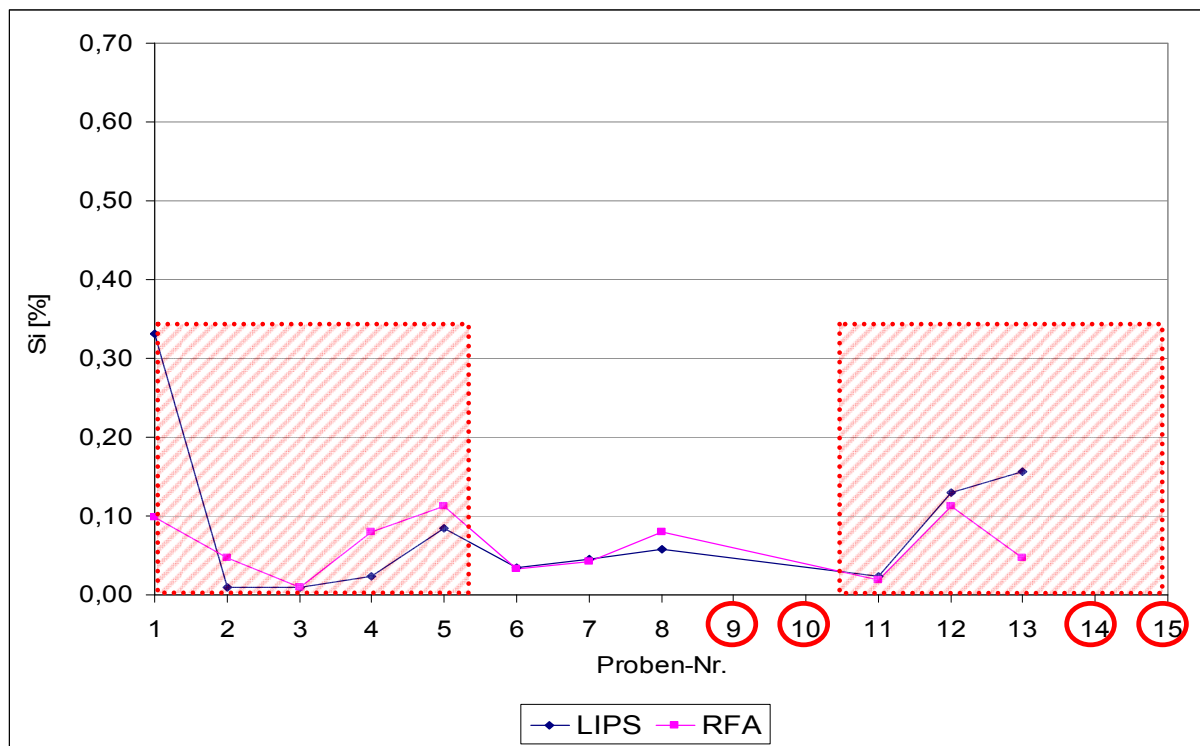


Abbildung 58: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Si

Zusammenfassend konnten in der ersten Versuchsreihe Genauigkeiten gemäß Tabelle 7 erzielt werden.

Die Darstellung in Tabelle 7 bezieht sich auf die Abweichung der Ergebnisse, welche mittels LIPS erzielt wurden. Die RFA-Analyse ist als 100 %-Wert angenommen worden. Als Beispiel zur näheren Erläuterung der Abweichungsangabe wird hier auf Magnesium und Eisen zurückgegriffen.

Die RFA-Analyse der Probe ergab für Magnesium einen Gehalt von 0,445 %; die mittels LIPS erhaltenen Werte zeigten eine maximale Abweichung von 0,2 % und lagen für Magnesium in einem Wertebereich von 0,2445 bis 0,645 %. Daraus ergibt sich die genannte Abweichung von 0,2 % bzw. 2000 ppm.

Analog wurde für Eisen ein RFA-Wert von 0,028 % ermittelt, die LIPS-Analyse ergab einen Messwert von 0,0193 % und damit eine Abweichung von 0,009 % bzw. 90 ppm. Auch in diesem Fall ist die Aussage < 90 ppm so zu verstehen, dass die Messungen sich im Bereich \pm -maximal 0,009 % des ermittelten RFA-Wertes befanden. Alle Angaben über Abweichungen der Versuchsergebnisse sind nach diesem Muster entstanden.

Abweichung der Versuchsergebnisse	
Al	n.a.
Mg	< 2000 ppm
Mn	n.a.
Fe	< 90 ppm
Si	< 200 ppm

Tabelle 7: Analysengenauigkeit in der ersten Versuchsreihe

Um Aussagen zur Vergleichbarkeit der Messergebnisse zwischen den Analysewerten der LIPS Versuche und den im Vorfeld durchgeführten RFA-Ergebnissen zu erhalten, wurde die Standardabweichung gemäß folgender Formel berechnet:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

In Tabelle 8 ist eine Gegenüberstellung der ermittelten Standardabweichungen mittels LIPS- und RFA-Analyse dargestellt.

Die erste Spalte beschreibt die Probennummern.

Standardabweichung						
Al / Ca	Mg / Ca	Mn / Ca	Fe / Ca	Si / Ca		
s	s	s	s	s		
1	0,0020	0,0052	0,0028	0,0624	0,2939	Oxide
2	0,0021	0,0084	0,0021	0,0421	0,0085	
3	0,0018	0,0239	0,0022	0,0122	0,0142	
4	0,0005	0,0387	0,0036	0,1507	0,0782	
5	0,0036	0,0047	0,0015	0,1297	0,0273	Hydroxide
6	0,0048	0,0058	0,0038	0,0271	0,0213	
7	0,0045	0,0066	0,0066	0,0272	0,0213	
8	0,0054	0,0053	0,0042	0,0887	0,0196	
9	0,0055	0,0047	0,0044	0,0626	0,1572	Karbonate
10	0,0053	0,0101	0,0029	0,0982	0,1081	
11	0,0275	0,1161	0,0231	0,0346	0,0082	
12	0,0062	0,0060	0,0031	0,0344	0,0503	
13	0,0044	0,0039	0,0044	0,1168	0,0365	
14	0,0038	0,0135	0,0028	0,3541	0,4614	
15	0,0066	0,0218	0,0032	0,3498	0,3944	

Tabelle 8: Errechnete Standardabweichung für die erste Versuchsreihe

Die Standardabweichungen dieser und weiterer Versuchsreihen wurden ermittelt, indem die RFA-Werte als 100 % wahre Werte definiert wurden (Referenzwert). Damit kann auf einfache mathematisch-statistische Weise ein Vergleich der Ergebnisse vorgenommen werden.

Basierend auf der Ergebnisauswertung der ersten Versuchsreihe und den gewonnenen Erkenntnissen wurden für die zweite Versuchsreihe einige Änderungen der Versuchsbedingungen wie folgt vorgenommen:

Die Messwertbereiche der Kalibrierproben und der unbekannten Proben wurden aneinander angeglichen. Des Weiteren wurde die zur Plasmaerzeugung notwendige Energie erhöht, indem die Proben länger durch den Laserstrahl beschossen wurden. Darüber hinaus wurde die „Schussanzahl“ von bislang 40 Schuss auf 50 Schuss erhöht.

Diese Änderung war notwendig, da mit der bisher verwendeten Energie die Detektion der Probenbestandteile von Aluminium und Mangan nicht möglich war.

6.8 Zweite Versuchsreihe mit Proben unbekannter Zusammensetzung

Neben den Parametervariationen (Wertebereich und Energieerhöhung), die im vorhergegangenen Kapitel erläutert wurde, wurden für die zweite Versuchsreihe einige Hardware-Parameter der Versuchsanordnung geändert. Es wurden Teilkomponenten wie ein zweiter Chopper und ein modifizierter Probentisch eingebaut. Des Weiteren ergab sich die Möglichkeit der automatischen Kalibrierung mit einer Quecksilberlampe. Darüber hinaus wurde eine aktuelle Software eingesetzt, die anwenderfreundlichere Auswertungen zuließ und Messergebnisse schneller liefern konnte.

Durch diese technischen Veränderungen konnte das Rauschen weiter verringert und somit die Sensitivität der Messanordnung verbessert werden.

Unter Verwendung der Versuchsstandards aus der ersten Versuchsreihe wurden neue Kalibrierkurven erzeugt. Die Standards wurden weiterhin aus Hydroxiden erstellt.

In diese neu erstellten Geradengleichungen wurden die Untersuchungsergebnisse der unbekannten Proben der zweiten Versuchsreihe eingesetzt. Es wurden weitere Analysen mit neuen unbekannten Proben, 5 x CaO, 5 x Ca(OH)₂ und 5 x CaCO₃ durchgeführt.

Die Regressionslinien wurden erzeugt, indem jede einzelne Probe 15 Mal analysiert wurde. Die Durchführung der Versuche fand an drei unterschiedlichen Tagen statt. So entstanden Regressionsgeraden im VIS Bereich für Aluminium, Magnesium und Mangan gemäß Abbildung 59, Abbildung 60 und Abbildung 61.

Analog hierzu wurden die Elemente aus dem VUV Bereich, Eisen und Silizium (Abbildung 62 und Abbildung 63), untersucht und ebenfalls Regressionsgeraden erstellt.

Genau wie bei der ersten Versuchsreihe war die chemische Zusammensetzung der unbekannten Proben erst nach Fertigstellung der LIPS-Versuche bekannt. Die Proben wurden im Vorfeld mittels RFA analysiert, die Ergebnisse dieser Analyse dienten jedoch der nachträglichen Kontrolle der ermittelten LIPS-Ergebnisse. Dies galt für alle durchgeführten Versuche mit unbekannten Proben.

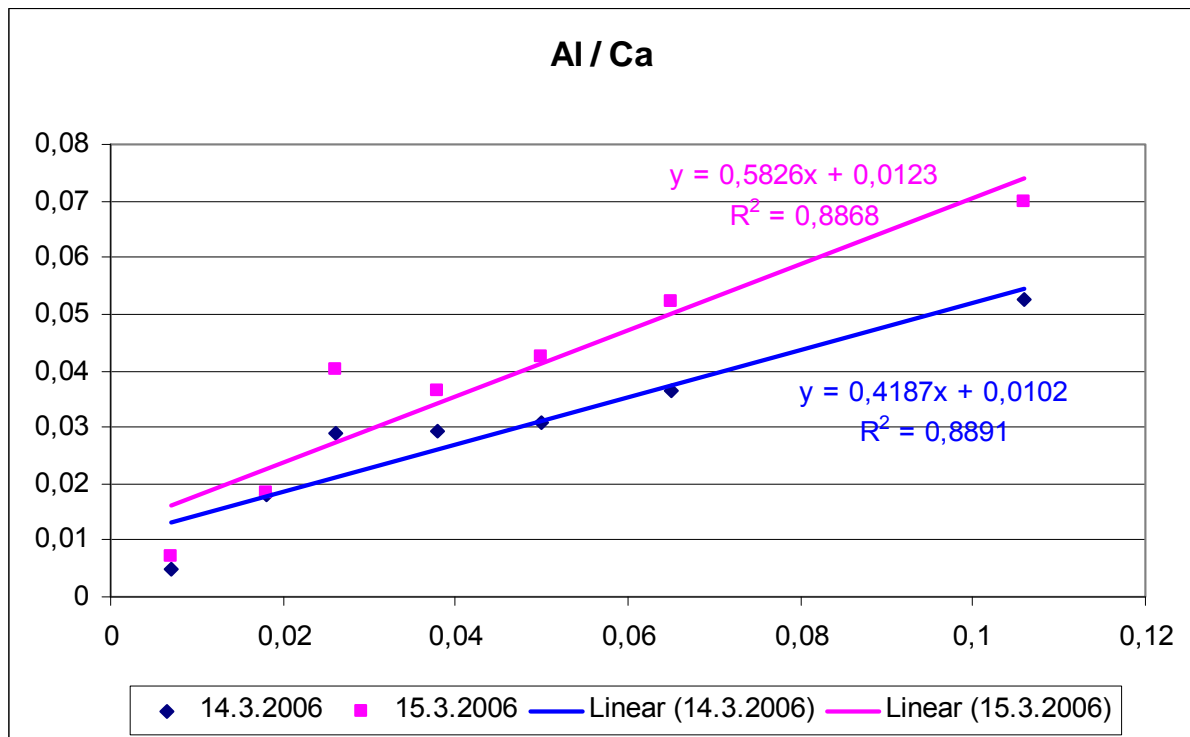


Abbildung 59: Regressionsgeraden für Aluminium im VIS-Bereich (x-Achse = Al in %; y-Achse = Quotient Al/Ca)

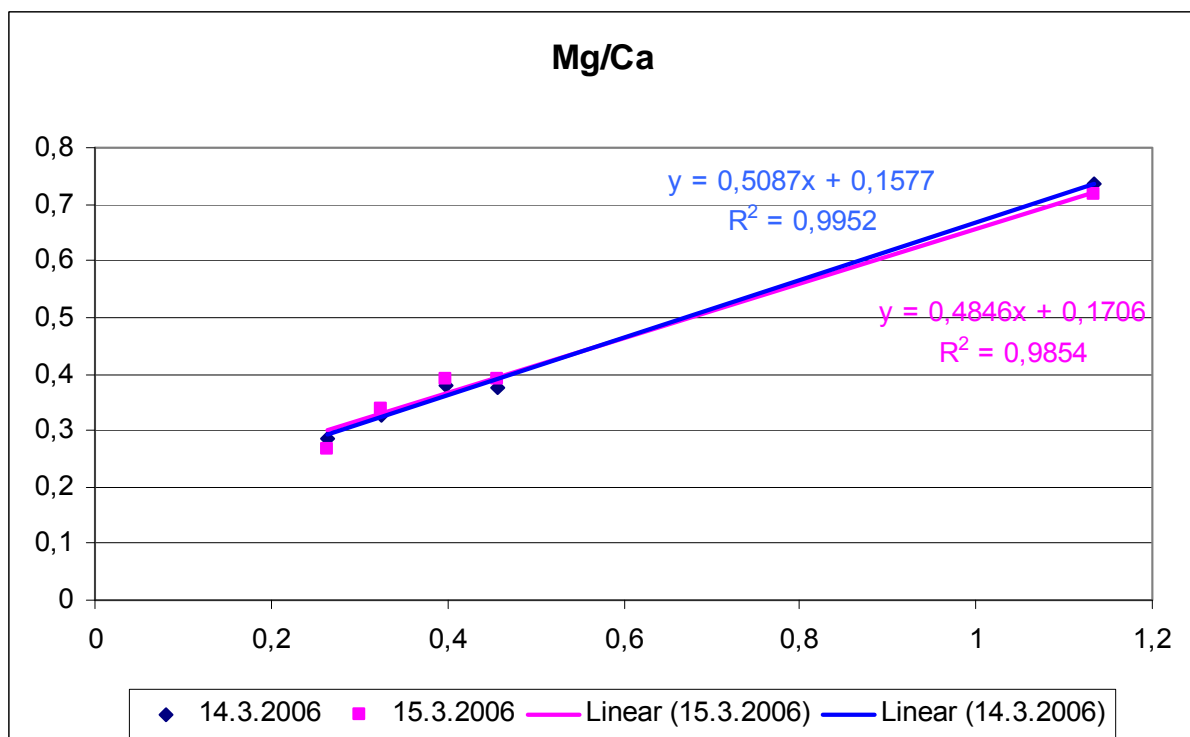


Abbildung 60: Regressionsgeraden für Magnesium im VIS-Bereich (x-Achse = Mg in %; y-Achse = Quotient Mg/Ca)

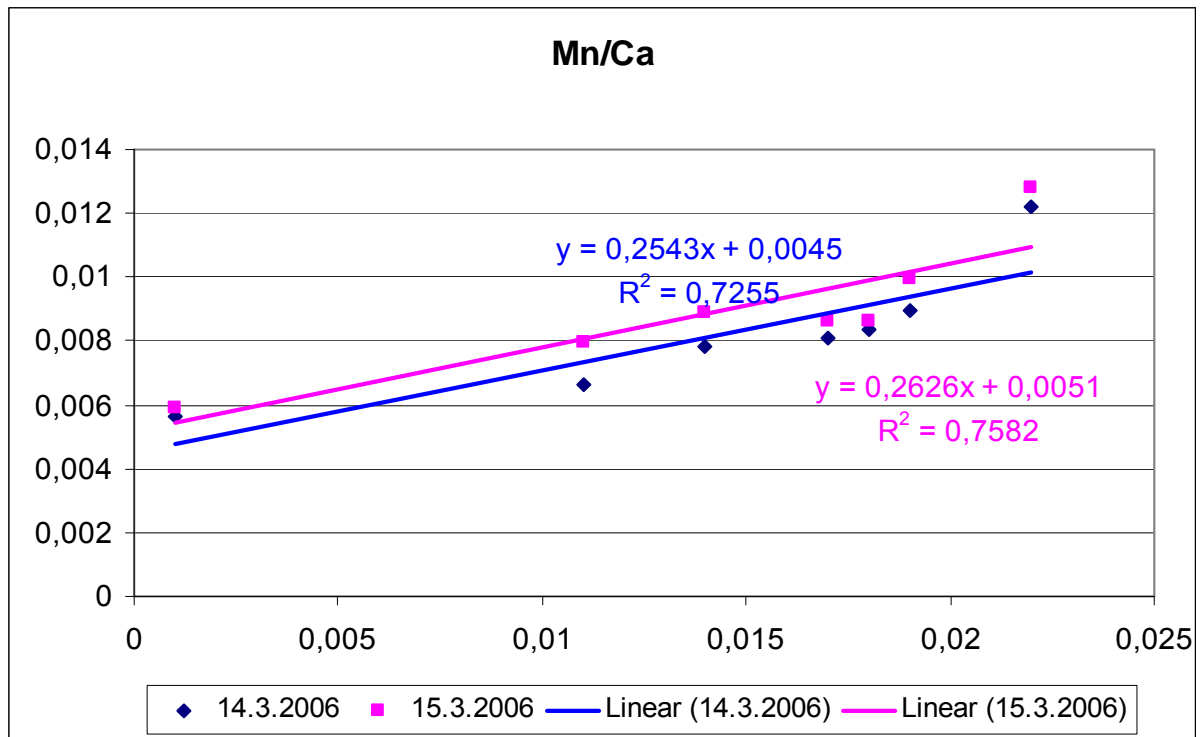


Abbildung 61: Regressionsgeraden für Mangan im VIS-Bereich (x-Achse = Mn in %; y-Achse = Quotient Mn/Ca)

Es ist zu erkennen, dass die Geraden sowohl für den VIS- als auch für den VUV-Bereich zuverlässig reproduziert werden konnten. Dies ist dadurch gekennzeichnet, dass der Regressionskorridor nur eine kleine Fläche besitzt.

Für den VUV-Bereich wurden folgende Ergebnisse erreicht:

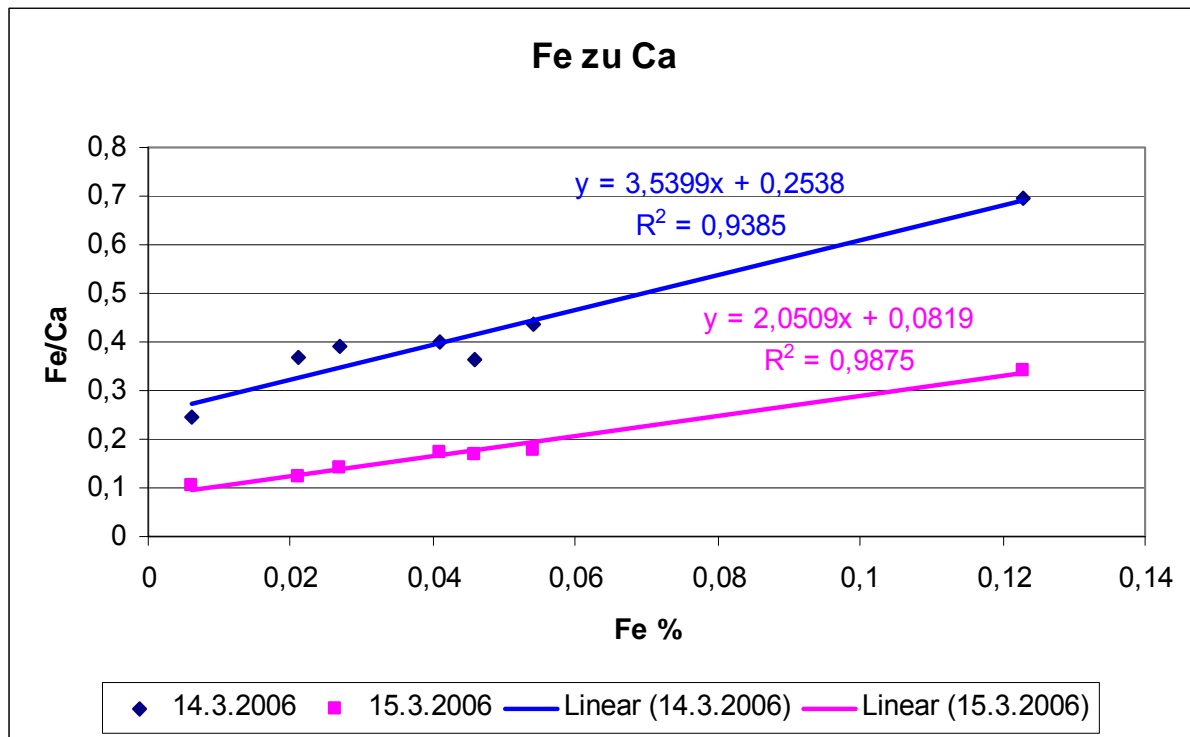


Abbildung 62: Regressionsgeraden für Eisen im VUV-Bereich (x-Achse = Fe in %; y-Achse = Quotient Fe/Ca)

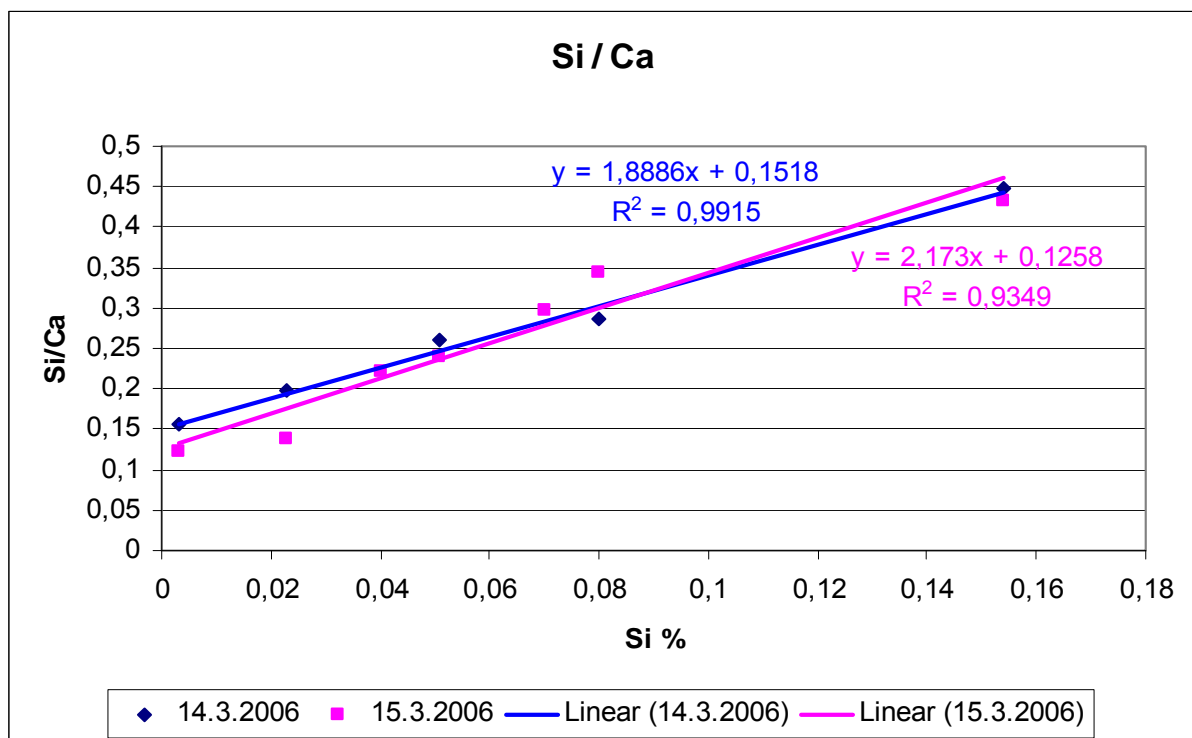


Abbildung 63: Regressionsgeraden für Silizium im VUV-Bereich (x-Achse = Si in %; y-Achse = Quotient Si/Ca)

Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe und deren Gegenüberstellung der mit Hilfe einer RFA gemessenen Werte, die in der zweiten Versuchsreihe analysiert wurden, sind in Tabelle 9 und Tabelle 10 dokumentiert. Die Massenprozent der Wertebereiche wurden gemäß Abbildung 64 und Abbildung 65 angeglichen, so dass keine unterschiedlichen Wertebereiche der Standards und der unbekannten Proben mehr vorlagen. Das „Angleichen“ bedeutet, dass die Standards einen Wertebereich abdecken, der beispielsweise von 0,01 % bis 0,12 % Al liegt. Die Massenprozent der unbekannten Proben sollten sich ebenfalls nur in diesem Bereich befinden. Die Probennummern 13 und 15, beides Karbonate, konnten nicht analysiert werden, da die Probenkörper stark beschädigt waren.

Kalziumkarbonate haben die Eigenschaft sich nur sehr schwer zu Pellets pressen zu lassen. Auf eine Beimischung eines speziellen Wachses, das die Stabilität erhöht jedoch nicht bekannte Änderungen der Gesamtmatrix mit sich gebracht hätte, ist verzichtet worden.

6.8.1 Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe

Nachstehende Ergebnisse wurden im Wellenlängenbereich von 300 – 750 nm (VIS) ermittelt.

	Anteil Al [%]					Anteil Mg [%]					Anteil Mn [%]				
	LIPS	RFA				LIPS	RFA				LIPS	RFA			
1	0,0193	0,0360	}	CaO	}	0,1700	0,4700	}	CaO	}	0,0093	0,0140	}	CaO	}
2	0,0160	0,0300				0,1403	0,4580				0,0088	0,0150			
3	0,0258	0,0470				0,1545	0,4700				0,0093	0,0160			
4	0,0385	0,0580				0,1555	0,4820				0,0095	0,0220			
5	0,0465	0,0600				0,1405	0,4760				0,0093	0,0170			
6	0,0185	0,0230	}	Ca(OH) ₂	}	0,4903	0,3500	}	Ca(OH) ₂	}	0,0128	0,0100	}	Ca(OH) ₂	}
7	0,0368	0,0340				0,5478	0,3500				0,0133	0,0120			
8	0,0220	0,0270				0,5458	0,3440				0,0130	0,0110			
9	0,0700	0,0630				0,5893	0,3680				0,0148	0,0130			
10	0,0535	0,0490				0,6200	0,3800				0,0145	0,0140			
11	0,0130	0,0140	}	CaCO ₃	}	0,3513	0,2050	}	CaCO ₃	}	0,0110	0,0060	}	CaCO ₃	}
12	0,1300	0,0650				0,4615	0,2770				0,0135	0,0080			
13	n.a	0,0120				n.a	0,2470				n.a.	0,0070			
14	0,0670	0,0260				0,4735	0,2590				0,0128	0,0090			
15	n.a	0,0170				n.a	0,3080				n.a.	0,0190			

Tabelle 9: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VIS-Wellenlängenbereich

Die ermittelten Ergebnisse für den Wellenlängenbereich von 200 bis 300 nm (VUV) ergaben folgendes Bild.

Anteil Fe [%]			Anteil Si [%]		
LIPS	RFA		LIPS	RFA	
1	0,0037	CaO	0,3307	0,0980	CaO
2	0,0037		0,0092	0,0470	
3	0,0037		0,0087	0,0090	
4	0,0150		0,0237	0,0790	
5	0,0560	Ca(OH) ₂	0,0841	0,1120	Ca(OH) ₂
6	0,0193		0,0336	0,0330	
7	0,0121		0,0458	0,0420	
8	0,0374		0,0579	0,0790	
9	0,2397	CaCO ₃	0,3444	0,6730	CaCO ₃
10	0,7876		1,0517	3,3420	
11	0,0193		0,0228	0,0190	
12	0,0037		0,1304	0,1120	
13	n.a.		n.a.	0,0470	
14	1,3498		2,2402	5,7540	
15	n.a.		n.a.	5,8610	

Tabelle 10: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VUV-Wellenlängenbereich

Die Wertebereiche der Standards und zu analysierenden Proben wurden gemäß Abbildung 64 und Abbildung 65 ermittelt.

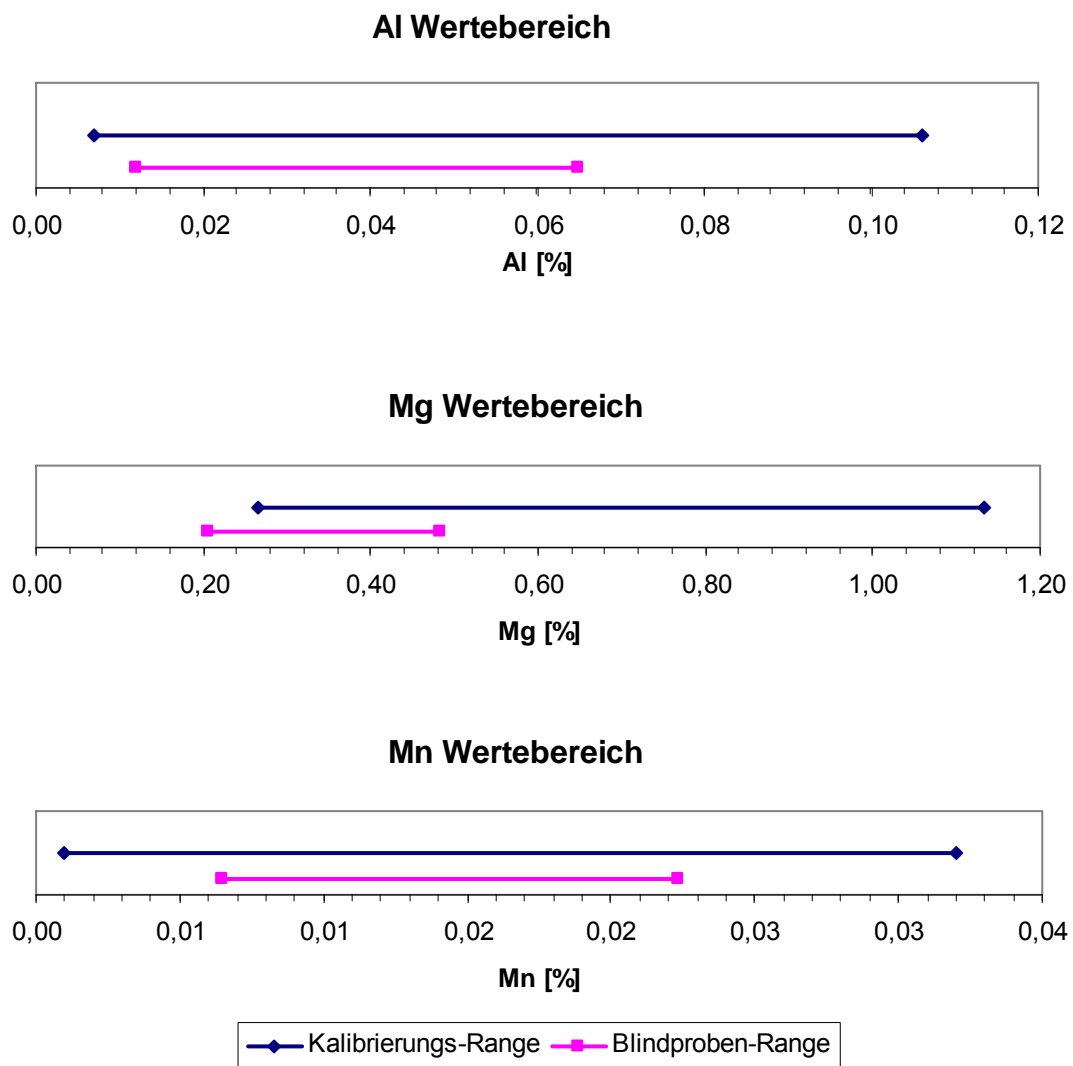


Abbildung 64: Wertebereich der einzelnen Elemente für den VIS-Bereich

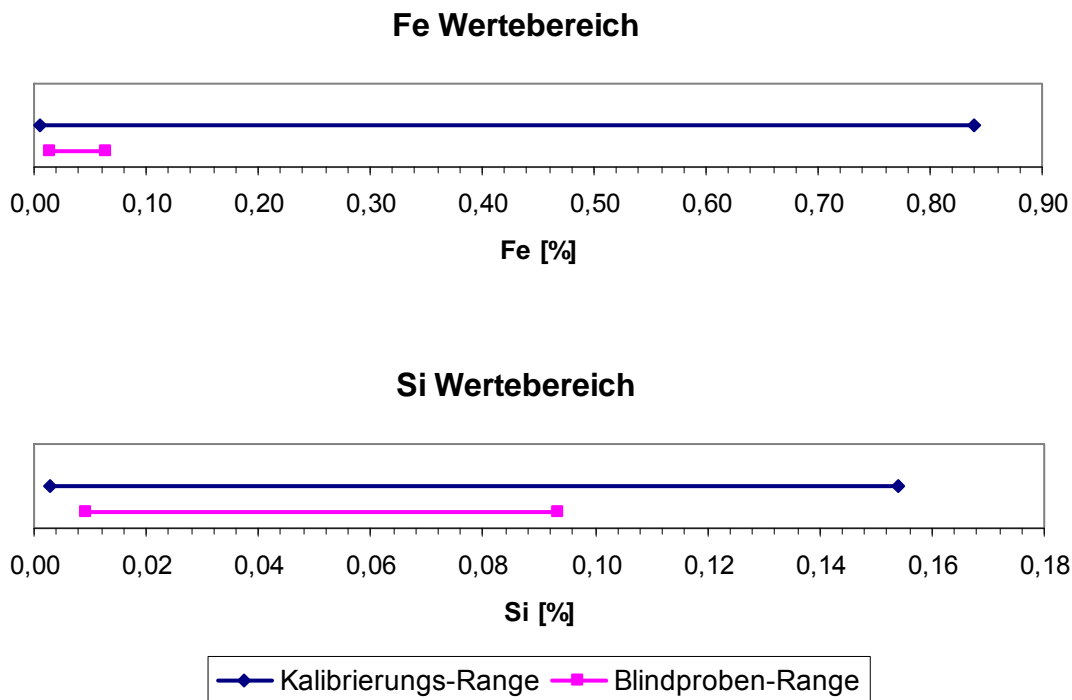


Abbildung 65: Wertebereich der einzelnen Elemente für den VUV-Bereich

Nach Auswertung der Versuche und detaillierter Betrachtung der Möglichkeiten, Messergebnisse weiter zu optimieren sind in dieser Versuchsreihe, neben den bisher betrachteten Wellenlängenbereichen aus der ersten Versuchsauswertung, weitere Analysen mit unterschiedlichen Wellenlängen vorgenommen worden. Dies wurde zum weiteren Fundamentieren von Analysewerten und zur Bestätigung, dass keine Überlagerungen der Wellenlängen die Ergebnisse verfälschen, als notwendig erachtet. Die grafischen Ergebnisse werden in Abbildung 66 bis Abbildung 75 gegenüber gestellt.

Darin ist unter anderem zu erkennen, dass geringe Unterschiede im Kurvenverlauf auftreten, wenn verschiedene Wellenlängepaare ins Verhältnis gesetzt werden. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist jedoch auch dort gegeben. Außerdem konnte festgestellt werden, dass die Wellenlängenpaare, die ursprünglich in der ersten Versuchsreihe zur Auswertung verwendet wurden auch dieser Aufgabenstellung in der vorhandenen Matrix gerecht werden.

Die entscheidende Erkenntnis ist jedoch, dass die mineralische Zusammensetzung deutliche Auswirkungen auf das Messergebnis hat.

So ist bei Mangan und Magnesium festzustellen, dass bei den Probennummern 5 bis 10, bei denen die Kalibrierproben und die unbekannten Proben die gleiche mineralische Zusammensetzung aufweisen, Parallelitäten der Ergebnisse aufgezeigt werden können.

Die Probennummern 1-5 und 11-15 wiesen bezüglich der mineralischen Zusammensetzungen der Standards und Kalibrierproben Unterschiede auf. Diese Unterschiede werden im Ergebnisvergleich deutlich.

1 bis 5 waren Oxide, 6 bis 10 Hydroxide und 11 bis 15 Karbonate. Die Versuche, die als „BAM“ erkennbar sind, sind Versuchsergebnisse, die an der Bundesanstalt für Materialforschung durchgeführt worden sind. So ist ein Ergebnisvergleich unterschiedlicher LIPS-Messapparaturen gezeigt.

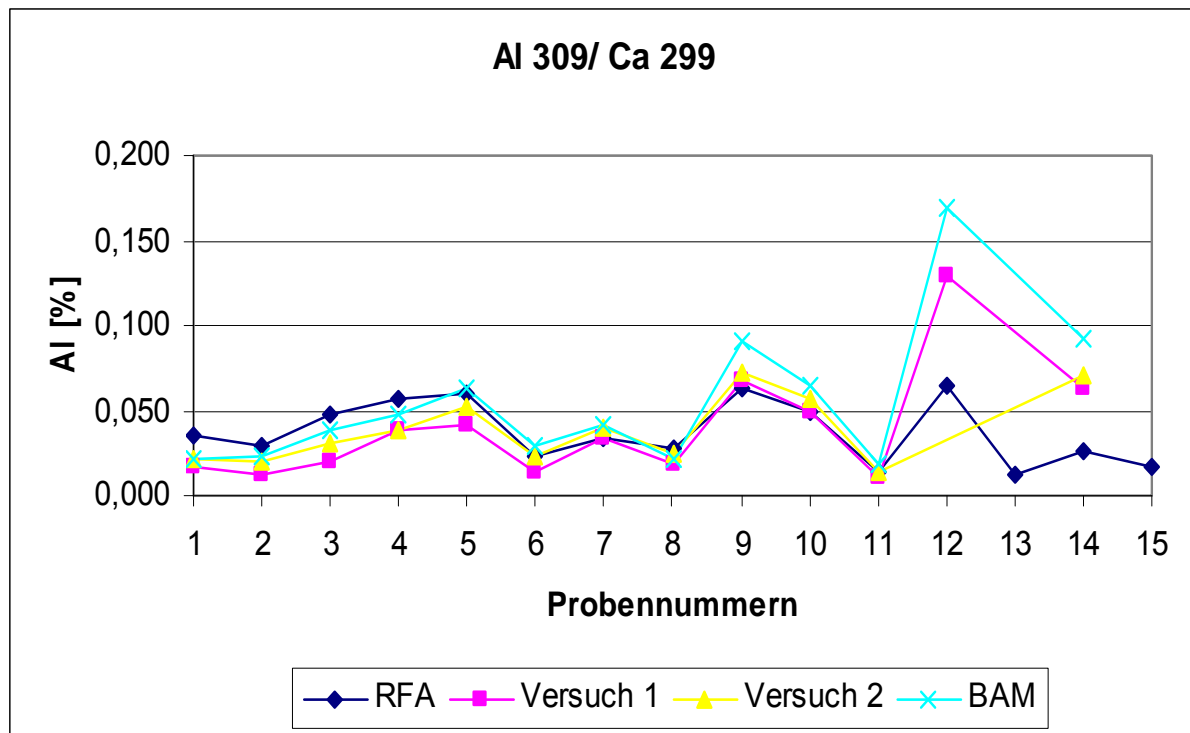


Abbildung 66: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Al

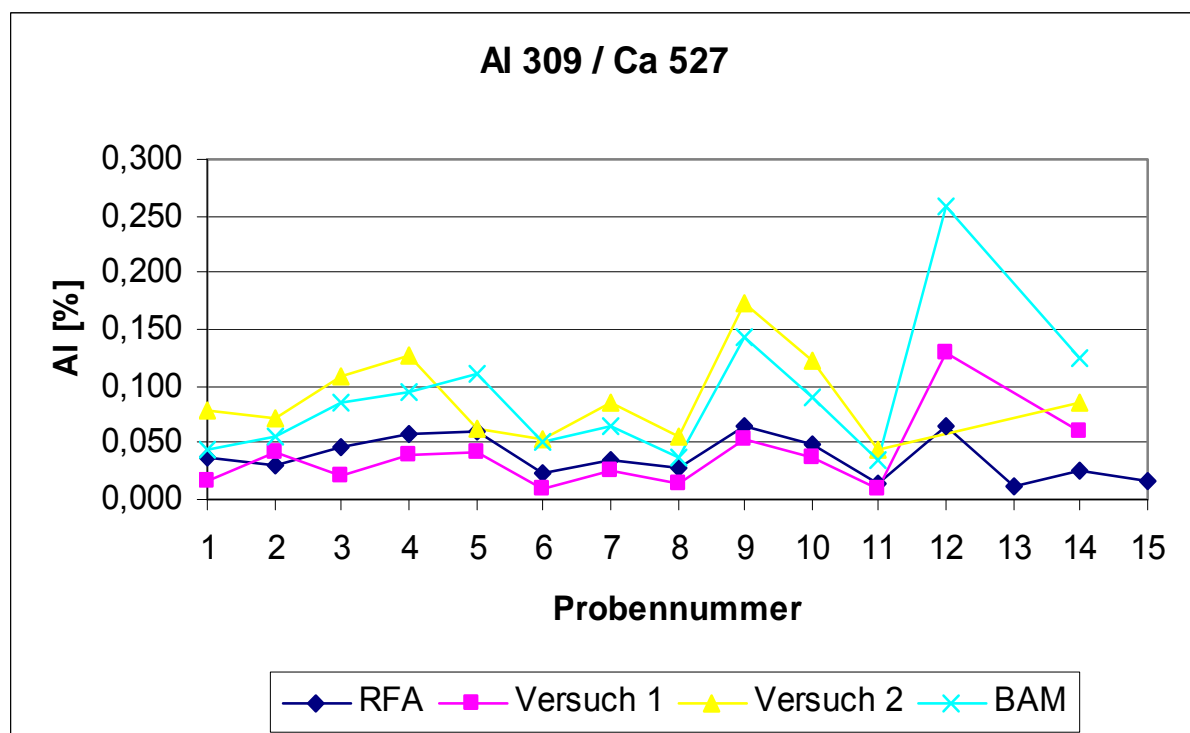


Abbildung 67: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Al

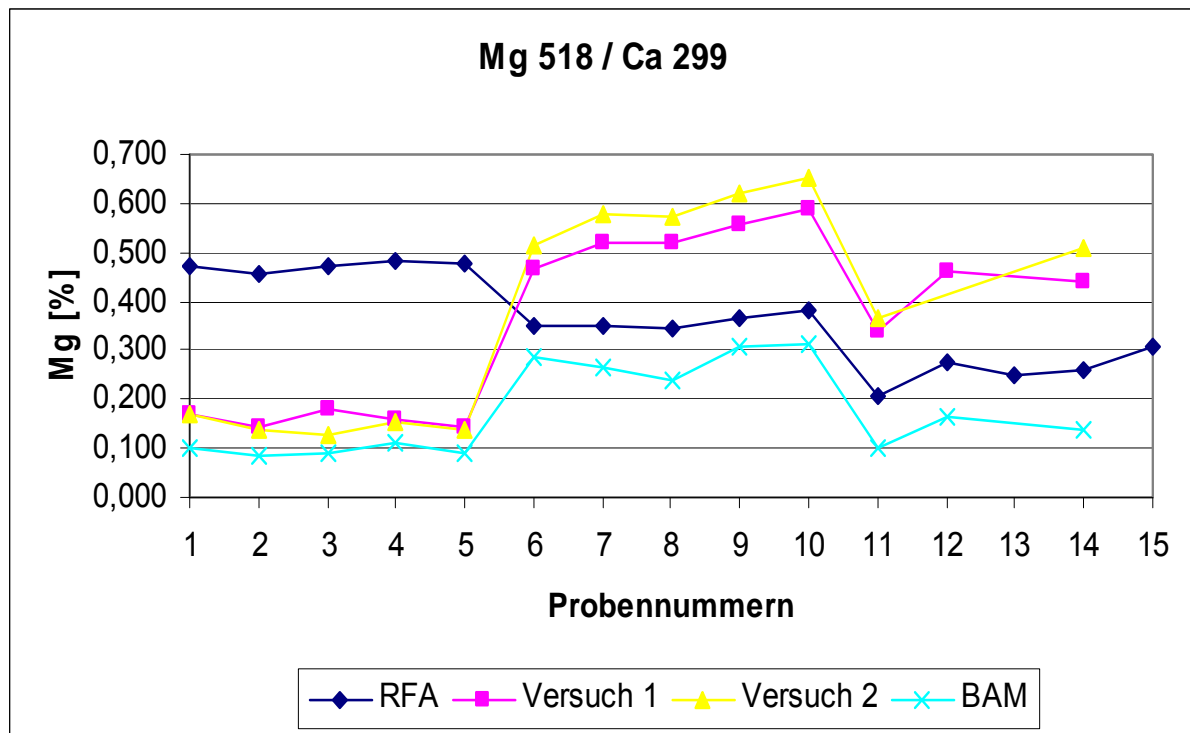


Abbildung 68: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mg

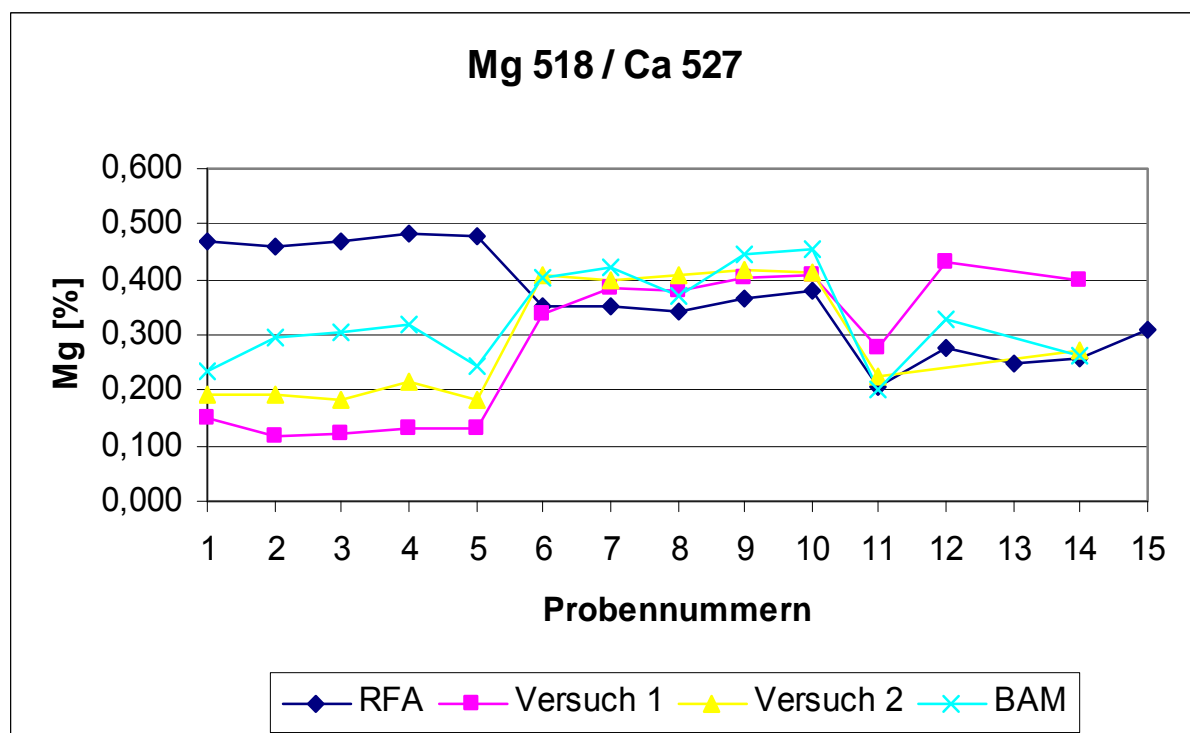


Abbildung 69: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mg

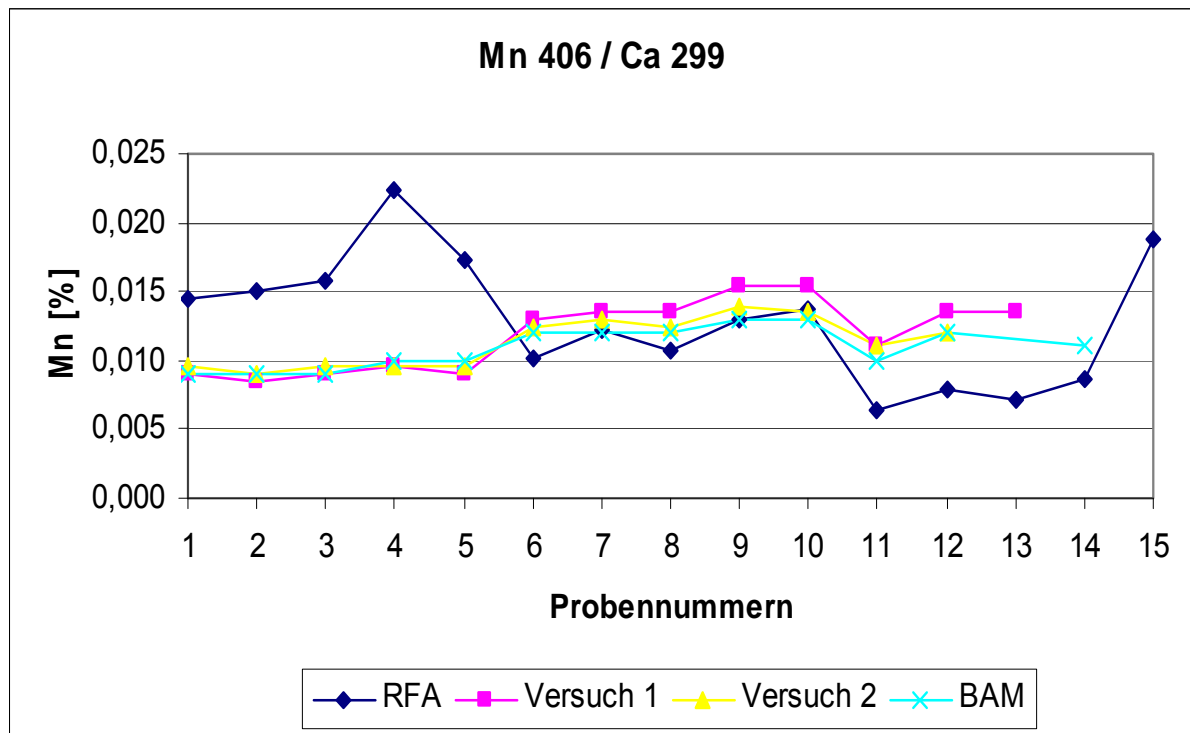


Abbildung 70: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mn

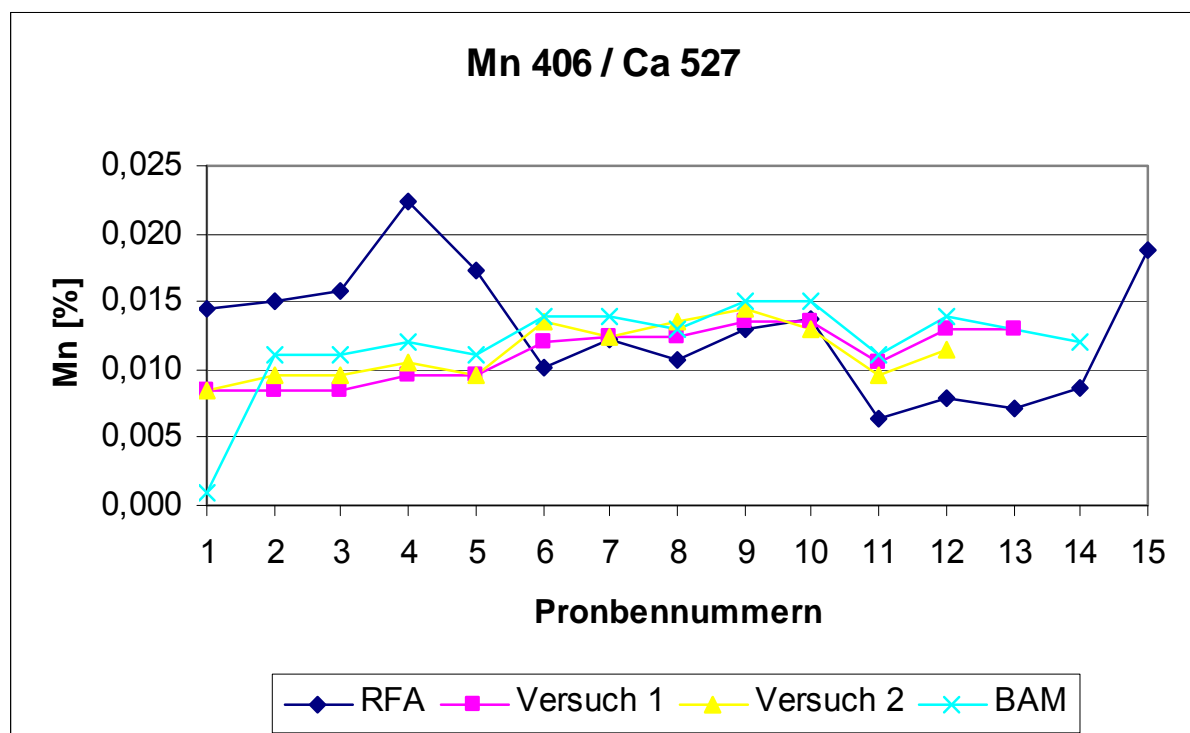


Abbildung 71: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mn

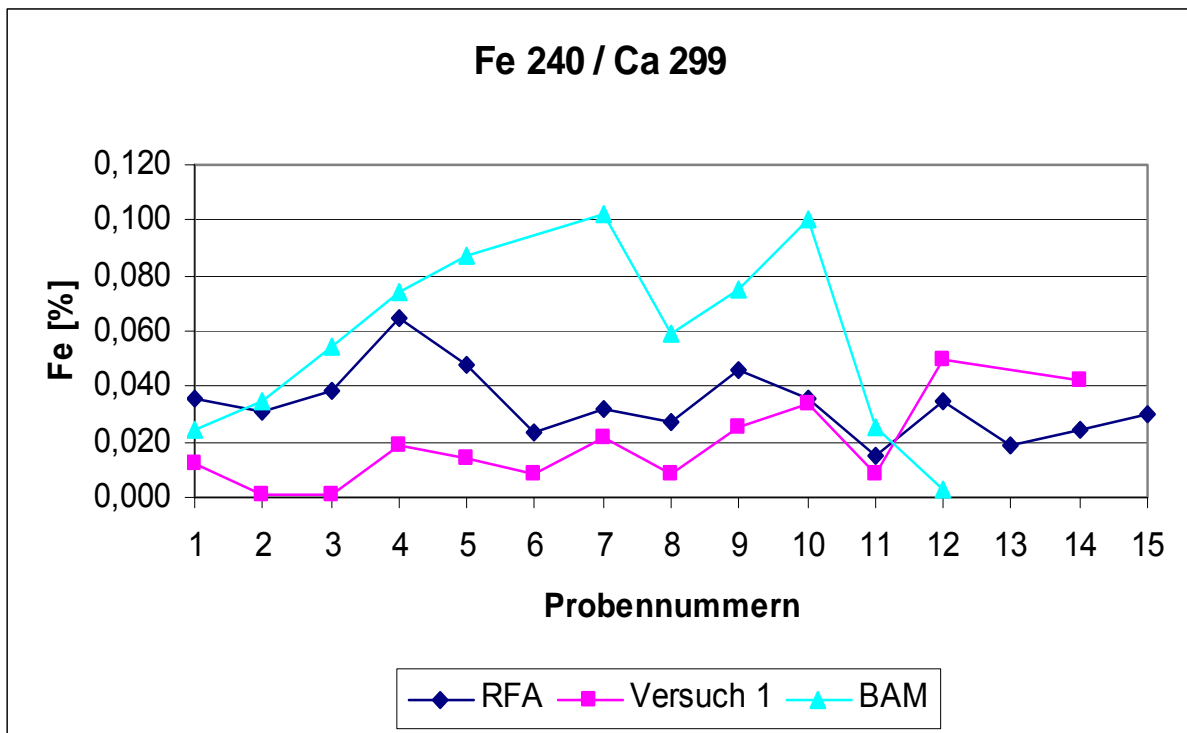


Abbildung 72: Grafische Ergebnisgegenüberstellung zwei LIPS-Analysen zur RFA für Fe

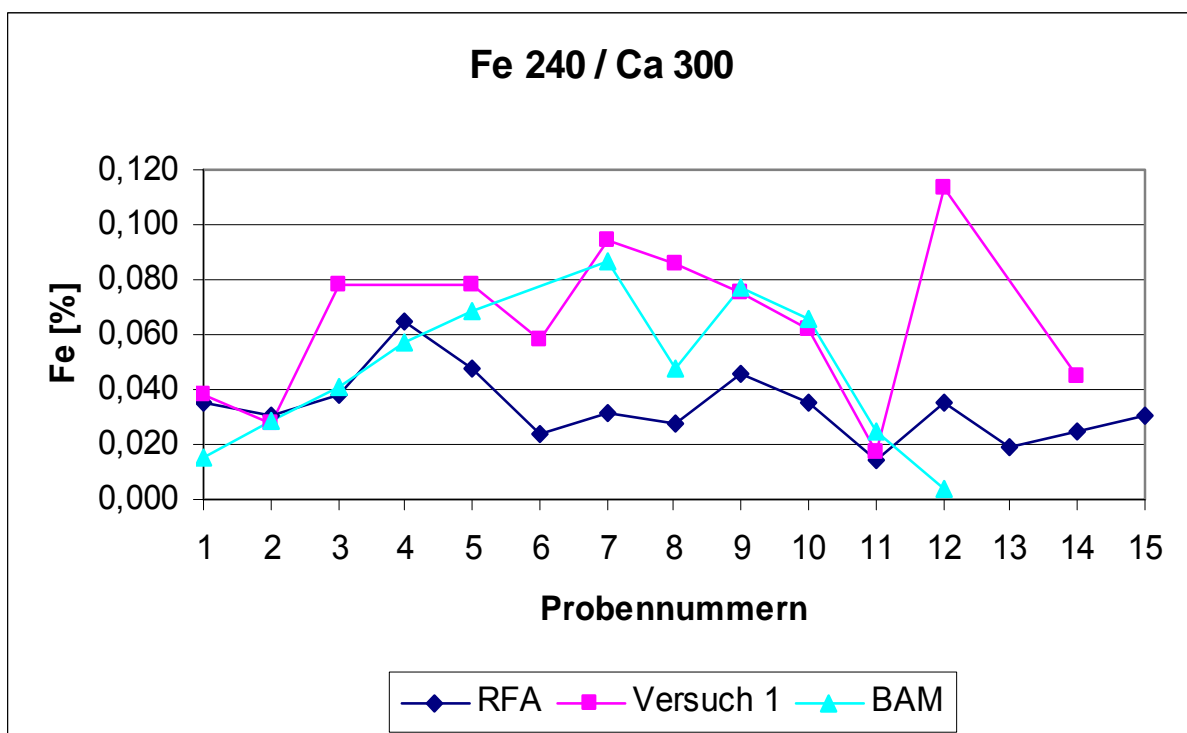


Abbildung 73: Grafische Ergebnisgegenüberstellung zwei LIPS-Analysen zur RFA für Fe

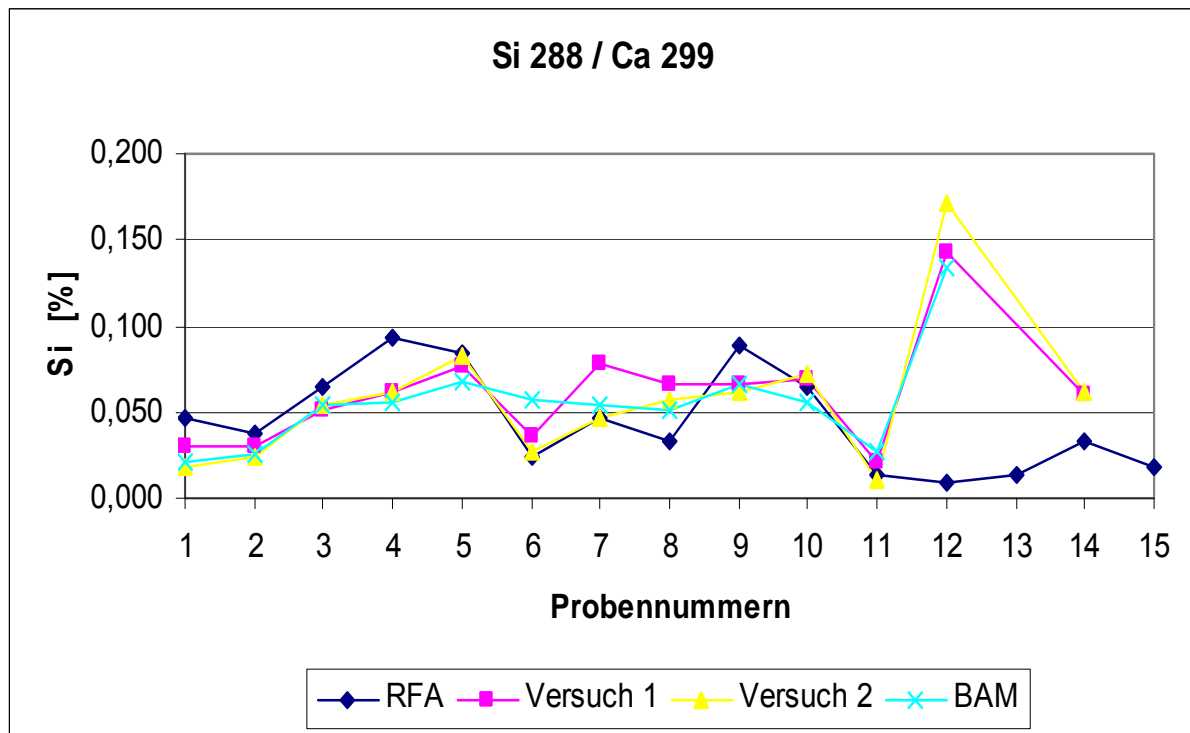


Abbildung 74: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Si

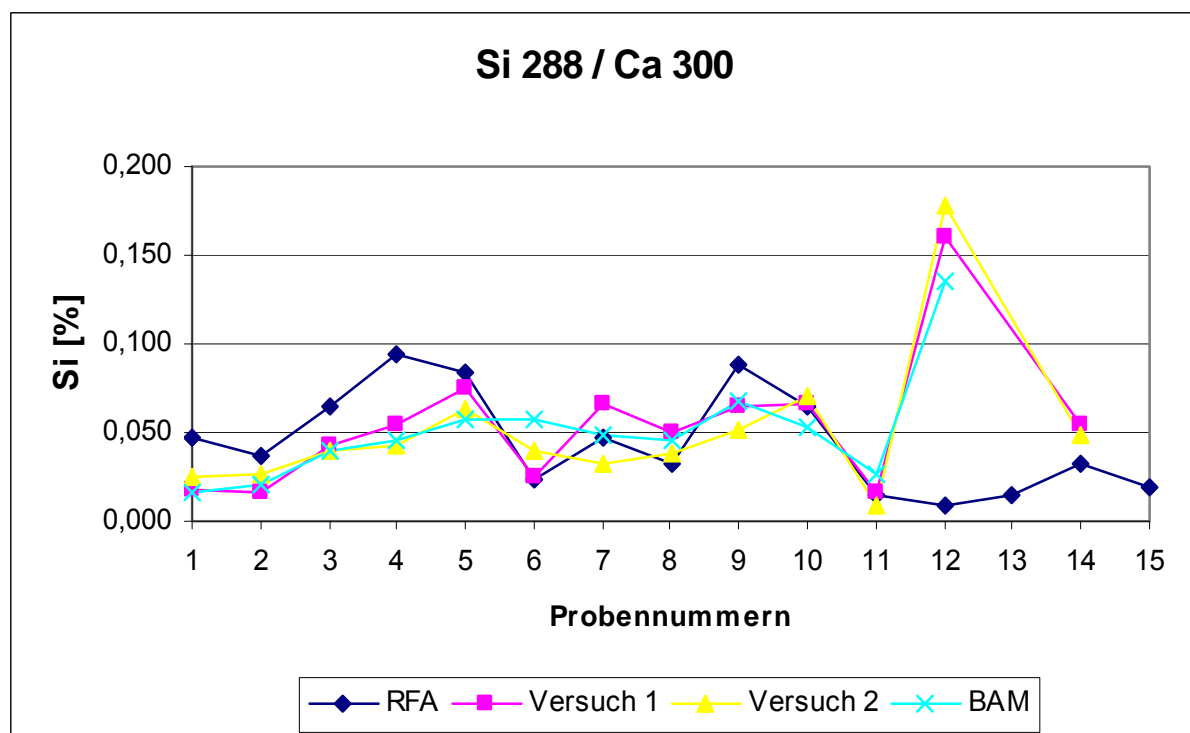


Abbildung 75: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Si

In dieser Messreihe konnte Eisen nur schwer eindeutig detektiert werden. Aus diesem Grund sind zur Analyse von Eisen nur zwei Versuchsergebnisse zu bewerten.

Die Genauigkeiten, die in der zweiten Versuchsreihe erreicht wurden, sind in Tabelle 11 dokumentiert.

Abweichung laut neuer Versuche	
Al	< 170 ppm
Mg	< 600 ppm
Mn	< 23 ppm
Fe	< 300 ppm
Si	< 210 ppm

Tabelle 11: Analysengenauigkeit der zweiten Versuchsreihe

Bei der Darstellung der Abweichungen für die zweite Versuchsreihe ist zu erkennen, dass die vorgenommene Energieerhöhung - im Gegensatz zur ersten Versuchsreihe - nun auch Messwertergebnisse für Aluminium und Mangan liefert. Al und Mn konnten in der ersten Versuchsreihe nicht detektiert werden. Beim Nachweis von Magnesium konnte die Genauigkeit von 0,2 % auf 0,06 % gesteigert werden, mit ähnlicher Genauigkeit konnte auch Silizium detektiert werden. Lediglich bei Eisen wurde die Genauigkeit geringer. Hier wurde ein Wert von 0,03 % ermittelt, was bei Durchführung einer Multielementanalyse jedoch noch als sehr gut beurteilt werden kann.

Die ermittelten Standardabweichungen für diese Versuchsreihe ergaben vergleichbare Werte zu denen der ersten Versuchsreihe. Es lässt sich neben der Darstellung der absoluten Genauigkeit und ebenso für die Standardabweichung festhalten, dass die errechneten Werte der LIPS-Analyse mit anderen Multielementanalysen zu vergleichen sind.

Standardabweichung						
Al / Ca	Mg / Ca	Mn / Ca	Fe / Ca	Si / Ca		
s	s	s	s	s		
1	0,0032	0,0423	0,0043	0,0085	0,0060	Oxide
2	0,0057	0,0894	0,0013	0,0240	0,0032	
3	0,0096	0,0934	0,0013	0,0375	0,0020	
4	0,0055	0,0929	0,0013	0,0389	0,0036	
5	0,0110	0,0568	0,0009	0,0516	0,0076	
6	0,0075	0,0393	0,0010	0,0580	0,0157	Hydroxide
7	0,0044	0,0195	0,0009	0,0566	0,0165	
8	0,0030	0,0189	0,0005	0,0361	0,0074	
9	0,0120	0,0222	0,0008	0,0354	0,0030	Karbonate
10	0,0073	0,0270	0,0010	0,0467	0,0082	
11	0,0038	0,0387	0,0008	0,0120	0,0083	
12	0,0276	0,0721	0,0007	0,0332	0,0198	
13	def. Proben	def. Proben	def. Proben	def. Proben	def. Proben	
14	0,0157	0,0758	0,0008	0,0110	0,0014	
15	def. Proben	def. Proben	def. Proben	def. Proben	def. Proben	

Tabelle 12: Errechnete Standardabweichung für die zweite Versuchsreihe

6.9 Dritte Versuchsreihe mit Proben unbekannter Zusammensetzung

Wie im Folgenden erläutert wurden aufgrund der Erkenntnisse aus den vorangegangenen Versuchen einige Parameter übernommen andere jedoch geändert.

So wurde die Höhe des Energieeintrags von 2000 ms bei der dritten Versuchsreihe übernommen, gleichfalls wurde der Wertebereich der Standards und der unbekannten Proben gemäß Versuchsreihe 2 beibehalten.

Die mineralischen Zusammensetzungen der Kalibrierproben und der unbekannten Proben wurden angeglichen und für Oxide, Karbonate und Hydroxide wurden jeweils entsprechende Kalibriergeraden erzeugt. Die unbekannten Proben wurden gemäß ihrer mineralischen Zusammensetzung nur noch zu den zugehörigen Standards ins Verhältnis gesetzt.

Mit den Erkenntnissen aus den ersten beiden Versuchsreihen wurden die folgenden Analysen für die dritte Versuchsreihe mit den Wellenlängen durchgeführt, die sich bereits in der ersten und nun auch in der zweiten Versuchsreihe bewährt haben.

Alle weiteren, hier nicht explizit erwähnten Versuchsparameter, werden entsprechend der zweiten Versuchsreihe beibehalten.

6.9.1 Ergebnisse der dritten Versuchsreihe

Die Auswertung der Messergebnisse ergab für den Wellenlängenbereich von 300 – 750 nm folgendes Bild (Tabelle 13):

Anteil Al [%]				Anteil Mg [%]				Anteil Mn [%]			
LIPS	RFA			LIPS	RFA			LIPS	RFA		
1	0,0120	0,0210	Ca(OH) ₂	0,2970	0,3650	Ca(OH) ₂		0,0110	0,0090	Ca(OH) ₂	
2	0,0150	0,0280		0,2795	0,3440			0,0130	0,0120		
3	0,0265	0,0380		0,2840	0,3440			0,0135	0,0120		
4	0,0337	0,0660		0,2960	0,3620			0,0140	0,0140		
5	0,0452	0,0510	CaCO ₃	0,3680	0,4040	CaCO ₃		0,0190	0,0180	CaCO ₃	
6	n.a.	n.a.		n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
7	0,0350	0,0260		0,0570	0,2590			0,0100	0,0140		
8	0,0150	0,0150		0,3075	0,1930			0,0080	0,0060		
9	0,0110	0,0170	CaO	0,3440	0,2050	CaO		0,0080	0,0060	CaO	
10	n.a.	n.a.		n.a.	n.a.			n.a.	n.a.		
11	0,0380	0,0440		0,4015	0,4400			0,0130	0,0160		
12	0,0280	0,0300		0,3750	0,4340			0,0090	0,0150		
13	0,0345	0,0360		0,4625	0,4580			0,0175	0,0140		
14	0,0490	0,0550		0,4165	0,4580			0,0160	0,0170		
15	0,0475	0,0490		0,4085	0,4460			0,0165	0,0200		

Tabelle 13: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VIS-Wellenlängenbereich

Für den Bereich der Karbonate konnten für die Proben Nummer 6 und 10 keine Ergebnisse ermittelt werden, da die Proben nach den ersten Laserbeschüssen zerstört wurden und somit keine weitere Untersuchung stattfinden konnte.

Die ermittelten Ergebnisse für den Wellenlängenbereich von 200 bis 300 nm gehen aus Tabelle 14 hervor:

Anteil Fe [%]				Anteil Si [%]			
LIPS	RFA			LIPS	RFA		
1	0,0495	0,0230	Ca(OH) ₂	n.a.	n.a.	Ca(OH) ₂	
2	0,0360	0,0290		n.a.	n.a.		
3	0,0220	0,0330		n.a.	n.a.		
4	0,0370	0,0530		n.a.	n.a.		
5	0,0385	0,0430	CaCO ₃	n.a.	n.a.	CaCO ₃	
6	n.a.	n.a.		n.a.	n.a.		
7	0,0280	0,0610		n.a.	n.a.		
8	0,0085	0,0150		n.a.	n.a.		
9	0,0095	0,0160	CaO	n.a.	n.a.	CaO	
10	n.a.	n.a.		n.a.	n.a.		
11	0,0350	0,0400		n.a.	n.a.		
12	0,0135	0,2900		n.a.	n.a.		
13	0,0290	0,0310		n.a.	n.a.		
14	0,0245	0,0480		n.a.	n.a.		
15	0,0080	0,0490		n.a.	n.a.		

Tabelle 14: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VUV-Wellenlängenbereich

Eine sorgfältige Analyse der dritten Messwertreihe zeigte eine Unstimmigkeit für die mit dem LIPS-Verfahren erhaltenen Werte für Silizium, so dass für Silizium keine verlässlichen Werte ermittelt werden konnten. Daher wurden diese Werte für diese Kampagne ausgeschlossen.

Die Ergebnisse, im Folgenden grafisch dokumentiert (Abbildung 76 bis Abbildung 79), wurden an drei unterschiedlichen Tagen mittels LIPS-Analyse ermittelt. Die nachstehend dargestellten Grafiken zeigen die Gegenüberstellung der mit RFA gemessenen Werte und der jeweiligen Mittelwerte aus den LIPS-Untersuchungen.

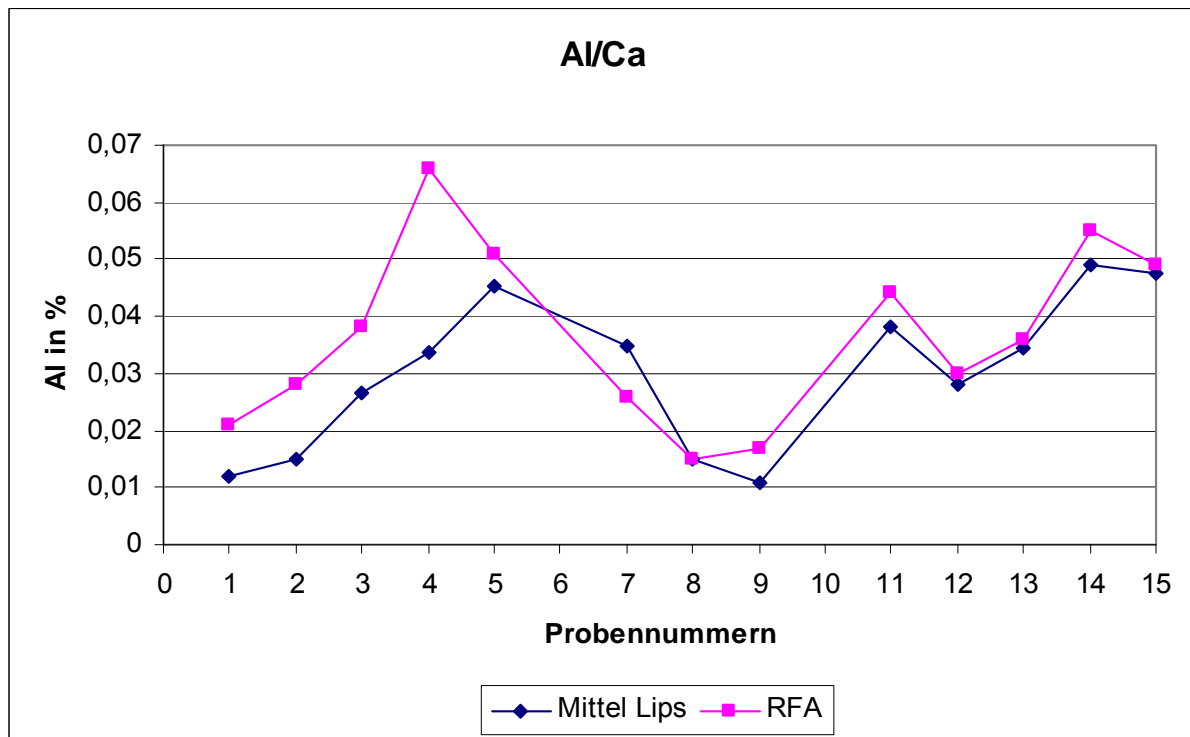


Abbildung 76: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Al

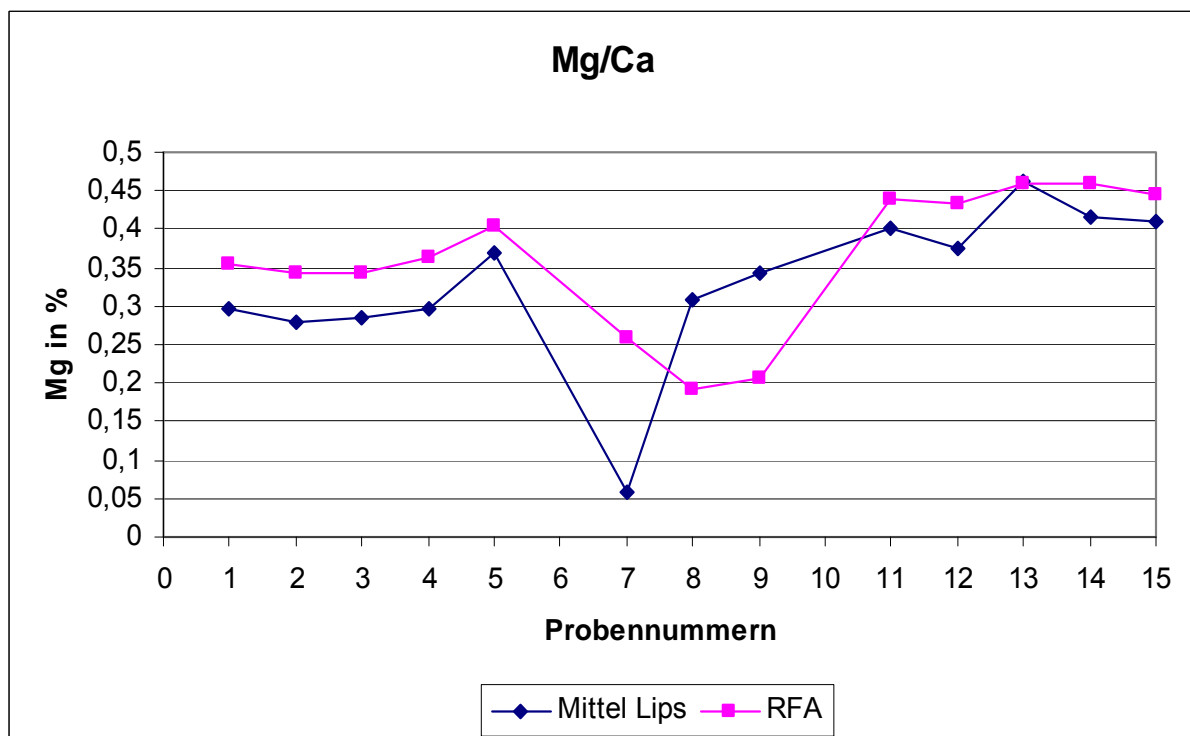


Abbildung 77: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Mg

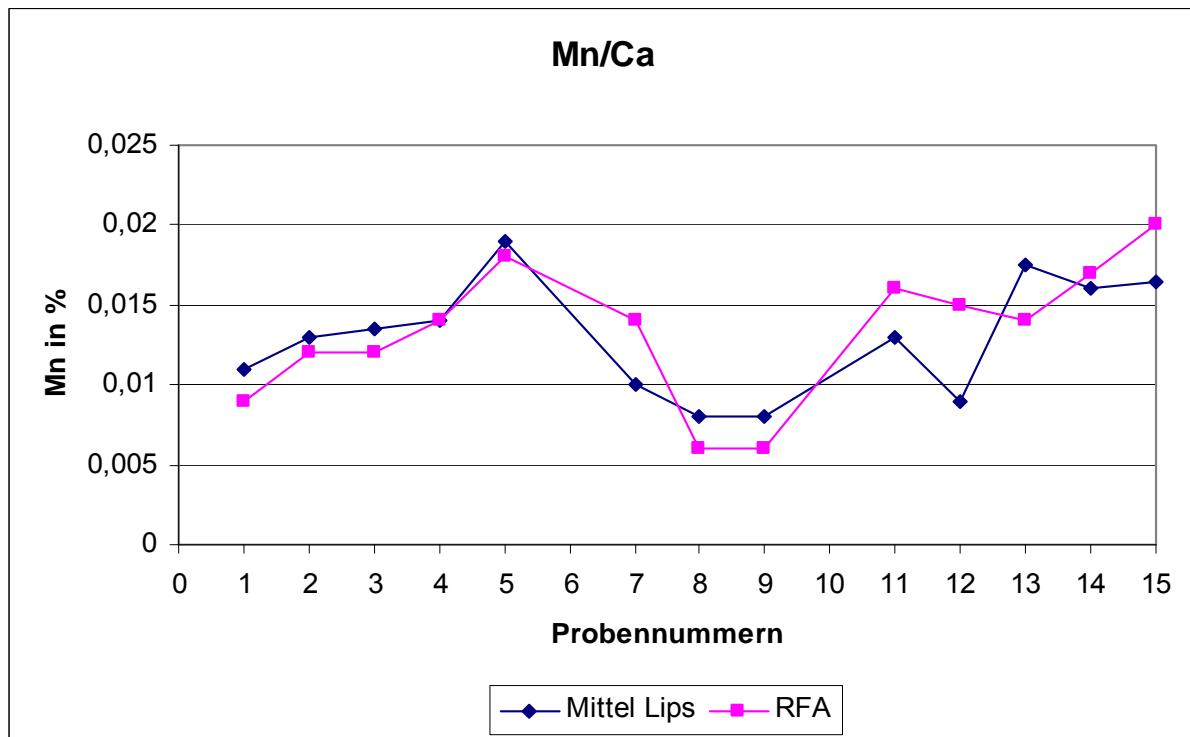


Abbildung 78: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Mn

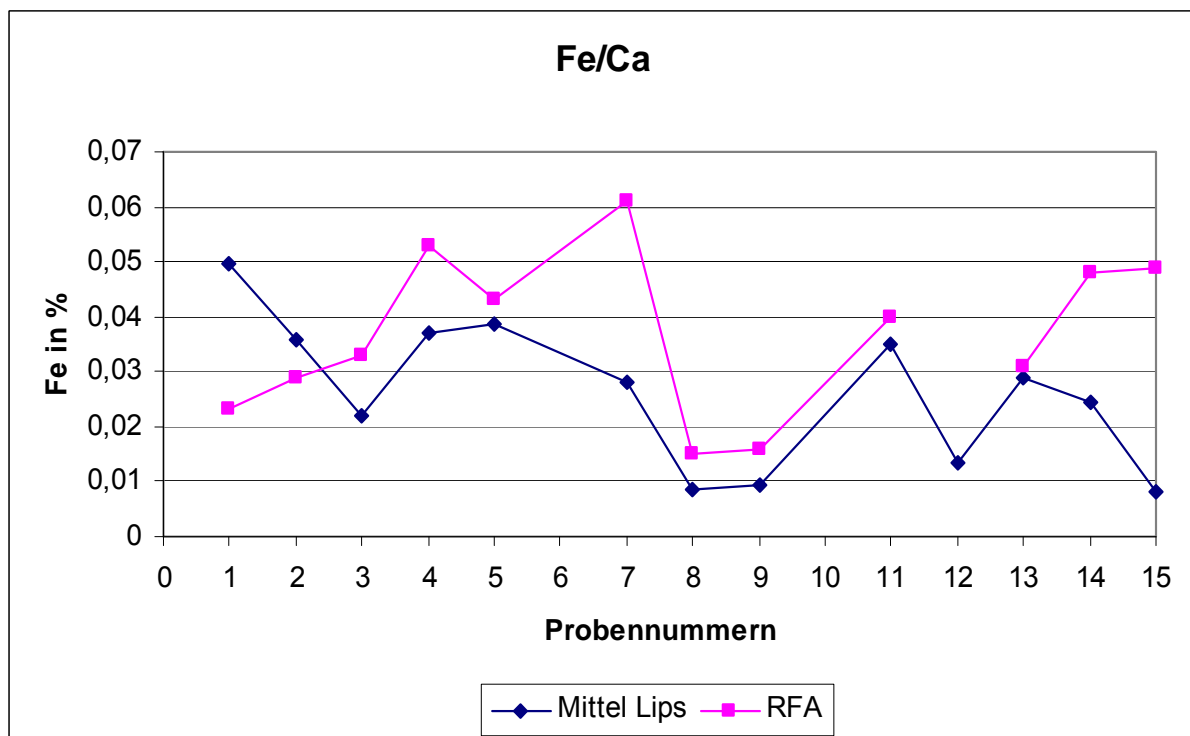


Abbildung 79: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Fe

Die Ergebnisse für Karbonate sind auf Grund der defekten Proben nicht repräsentativ. Bei der Darstellung der Abweichungen wurden die ermittelten Werte der Karbonate keiner Betrachtung unterzogen. Lediglich Silizium konnte nicht ausreichend detektiert werden.

Abweichung laut neuer Versuche	
Al	< 170 ppm
Mg	< 600 ppm
Mn	< 20 ppm
Fe	< 400 ppm
Si	

Tabelle 15: Analysegenauigkeit der dritten Versuchsreihe

Standardabweichung					
Al / Ca	Mg / Ca	Mn / Ca	Fe / Ca	Si / Ca	
s	s	s	s	s	
1 4,7079	0,9765	0,2645	0,0078	n.a.	Hydroxide
2 0,0042	0,0431	0,0014	0,0071	n.a.	
3 0,0035	0,0311	0,0007	0,0141	n.a.	
4 0,0018	0,0325	0,0000	0,0071	n.a.	
5 0,0096	0,0424	0,0028	0,0049	n.a.	
6 def. Proben	def. Proben	def. Proben	def. Proben	n.a.	Karbonate
7 0,0057	0,0099	0,0000	0,0014	n.a.	
8 0,0042	0,0247	0,0014	0,0021	n.a.	
9 0,0014	0,0057	0,0014	0,0007	n.a.	
10 def. Proben	def. Proben	def. Proben	def. Proben	n.a.	
11 0,0014	0,0007	0,0000	0,0042	n.a.	Oxide
12 2,9359	0,6555	0,3323	0,0021	n.a.	
13 0,0035	0,0021	0,0007	0,0028	n.a.	
14 0,0042	0,0177	0,0000	0,0078	n.a.	
15 0,0049	0,0021	0,0007	0,0000	n.a.	

Tabelle 16: Errechnete Standardabweichung für die dritte Versuchsreihe

Die Betrachtung der Standardabweichungen in Tabelle 16 zeigt gleiche geringe Abweichungen, wie in der ersten und zweiten Versuchsreihe.

Die auffallend hohen Werte der Probennummer 1 und 12 müssen als Ausreißer definiert werden, was dadurch manifestiert wird, dass für alle untersuchten Elemente in den Proben 1 und 12 diese Anomalie zu erkennen ist.

Diese Unregelmäßigkeiten, die auch bereits in anderen, früher durchgeführten Analysen aufgezeigt wurden [81], gilt es in weiteren Studien einer detaillierten Betrachtung zu unterziehen um daraus Optimierungsansätze abzuleiten.

6.10 Gesamtergebnis

Zusammenfassend kann für die durchgeführten Versuchsreihen 1 bis 3 und die daraus erhaltenen Ergebnisse folgendes Fazit gezogen werden:

Die zur quantitativen Analyse notwendigen Regressionsgeraden für die Elemente Al, Mg, Mn, Fe und Si wurden mit Hilfe von Standards ermittelt, die im Vorfeld durch eine RFA-Analyse spezifiziert worden sind. Die mineralische Zusammensetzung der Standards bestand für die erste und zweite Versuchsreihe durchgehend aus Kalziumhydroxid. Es wurden Kalibrierproben aus Kalziumhydroxid verwendet, da diese in gepresster Form deutlich stabiler waren, als Pellets aus Karbonaten. Nachdem Kalibriergeraden erzeugt werden konnten, wurden diese als Vergleichswerte für die erste Versuchsreihe mit unbekannten Proben verwendet.

Nach Auswertung der ersten Versuchsreihe konnte festgestellt werden, dass die Wertbereiche der Elemente für die zu untersuchenden Standards und der unbekannten Proben teilweise stark different waren.

Daher wurde für die weiteren Versuche festgelegt, den Wertebereich der Standards und der unbekannten Proben aneinander anzugleichen. Des Weiteren wurde im ersten Versuch festgestellt, dass die Massenprozentage für Aluminium und Mangan in der Probenmatrix der unbekannten Proben so gering waren, dass mit den bis dahin durchgeführten Versuchen keine belastbaren Ergebnisse erzielt werden konnten. Trotz der genannten Besonderheiten konnten Genauigkeiten beziehungsweise Abweichungen zur RFA-Analyse der Elemente Eisen, Magnesium und Silizium von 0,009 % bis 0,2 % erreicht werden (Tabelle 8).

Um die Genauigkeiten zu steigern und Aluminium und Mangan zu detektieren, wurde für die weiteren Versuche festgelegt, die Energie zur Plasmaerzeugung zu steigern. Dies wurde umgesetzt, indem die Anzahl der Laserschüsse von 40 in der ersten Versuchsreihe, auf 50 für alle weiteren Versuchsreihen erhöht wurde.

Mit dieser Energieerhöhung und der damit einhergehenden Erhöhung der Signale wurde das Signal-zu-Rausch Verhältnis deutlich verbessert und die Detektion der Elemente Aluminium und Mangan (neben Eisen, Magnesium und Silizium) in der zweiten Versuchsreihe ermöglicht. Neben der Ermittlung von Messwerten für Aluminium und Mangan konnten in der zweiten Versuchsreihe die Messwertgenauigkeiten deutlich verbessert werden. Je nach Element wurden Genauigkeiten im Bereich von 0,0023 % bis 0,06 % erzielt.

Diese Verbesserung der Genauigkeit zeigt, dass die Erhöhung der Energie ein richtiger Schritt war, um die Ergebnisse und Genauigkeiten des LIPS-Verfahrens zu optimieren.

Des Weiteren zeigte die zweite Versuchsreihe, dass Unterschiede in der mineralischen Zusammensetzung der Standards und der unbekannten Proben Auswirkungen auf die Versuchswerte haben (siehe Abbildung 69 bis Abbildung 71).

Diese Erkenntnisse wurden dahin gehend genutzt, dass für die dritte Versuchsreihe die mineralischen Zusammensetzungen der Standards den zu untersuchenden unbekannten Proben angeglichen wurden.

So konnten die positiven Genauigkeitsergebnisse der zweiten Versuchsreihe bestätigt werden. Es wurden Werte erzielt, die lediglich eine Abweichung von 0,002 % bis 0,06 % aufzeigten.

Um eine Vergleichbarkeit der mittels LIPS-Analyse vorgegebenen bzw. erzielten Ergebnisse zu gewährleisten, insbesondere zur Identifizierung der absoluten Messwertabweichungen, wurden die RFA-Werte als „wahre“ Werte deklariert (Referenzwerte).

Für alle durchgeführten Versuche lässt sich festhalten, dass quantitative Messungen mit LIPS generell möglich sind. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kann bestätigt werden. Dies wird durch die immer wiederkehrenden guten Werte der Standardabweichung gezeigt. Die an Karbonatproben ermittelten Ergebnisse sind teilweise stark von dem Referenzwert der RFA abgewichen, wobei an dieser Stelle vermerkt werden muss, dass die mechanisch gepressten Proben der Karbonate sehr instabil waren und teilweise schon den Transport nicht ohne Beschädigung überstanden haben. Es wurde dennoch versucht, die intakten Pellets zu untersuchen. Die Plasmazündung auf der Oberfläche der Karbonate verursachte sehr starke Ablationen und damit einhergehende Abplatzungen der Probenoberfläche, was die Ergebniskonstanz verringerte. Der Grund der Instabilität der Proben liegt in der schlechten Pressfähigkeit beziehungsweise in der nur sehr eingeschränkten Möglichkeit, das Kalziumkarbonat zu Pellets zu kompaktieren. Dies ist nur möglich, wenn dem Pulver ein spezielles Wachs vor der Pressung hinzugefügt wird, was wiederum zu Verfälschungen der Spektren geführt hätte. Aus diesem Grund wurde auf eine Versuchsdurchführung mit solchen Proben verzichtet.

Ein Vergleich der Standardabweichungen der LIPS-Messungen zeigt in allen drei Versuchen einen durchaus realitätsnahen Wert innerhalb der Multielementanalytik.

Die in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren weisen ähnliche Abweichungen wie das hier angewendeten LIPS-Verfahren auf.

Zwar kann die Varianz der einzelnen Messungen im Vorfeld der Analysen verringert werden, jedoch erfordert schon eine geringfügige –um einige ppm– Verbesserung der Reproduzierbarkeit einen enormen apparativen und kostenmäßigen Aufwand.

Dieser steht nur selten in Relation zu den potentiellen Verbesserungen.

Im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit, eine Grundlagenuntersuchung durchzuführen, ist nicht im Detail auf einen Ausreißertest eingegangen worden. Es wurden alle Ergebnisse in der Form dokumentiert, wie sie gemessen wurden. Dies ist vorsätzlich so durchgeführt worden, um alle Informationen zu erhalten, im Hinblick auf weitergehende Untersuchungen bereitzustellen und ggf. Optimierungsansätze herleiten zu können.

Unter Berücksichtigung der erhaltenen Ergebnisse erscheint das Messsystem der Laser-Induzierten Plasmaspektroskopie durchaus geeignet, online, schnell, und ohne aufwendige Probenvorbereitung als Multielementanalyse-Verfahren eingesetzt zu werden. Die in diesen Versuchen erzielten Genauigkeiten zeigen, dass es durchaus von Vorteil sein wird im Vorfeld bei Erkundungen ob vorauseilend, ergänzend oder betrieblicher Art qualitätsrelevante Informationen über die Lagerstätte zu erhalten.

Die aktuelle Vorgehensweise der Erkundung und der in der Einleitung aufgezeigte Aufwand, ein Lagerstättenmodell zu erstellen, kann mit LIPS vereinfacht werden. Sollten die aufgezeigten Genauigkeiten bei einer Anwendung vor Ort abnehmen, da dort keine Laborverhältnisse herrschen, ist trotzdem davon auszugehen, dass diese Genauigkeiten noch immer ausreichen, um die Vorgehensweise, beschrieben in den Ausführungen der Patentanmeldung (Patentschrift Nr. 100 08 106.1) vom 08.02.2000, zu verifizieren und zu befürworten.

6.11 Möglichkeiten der Online Analyse

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse verdeutlichen wie vorteilhaft die Verwendung eines zuverlässigen Analyseverfahrens ist, das zudem einen weltweiten Datenzugriff ermöglicht.

Grundvoraussetzung für die Onlineübertragung der Daten von einem Bohrgerät ist die Verfügbarkeit einer kompakten, robusten und einfach zu transportierenden Analyseeinheit. Hiermit können Messdaten vor Ort, vorzugsweise direkt am Bohrgerät, aufgenommen werden und in Echtzeit per UMTS gesendet werden.

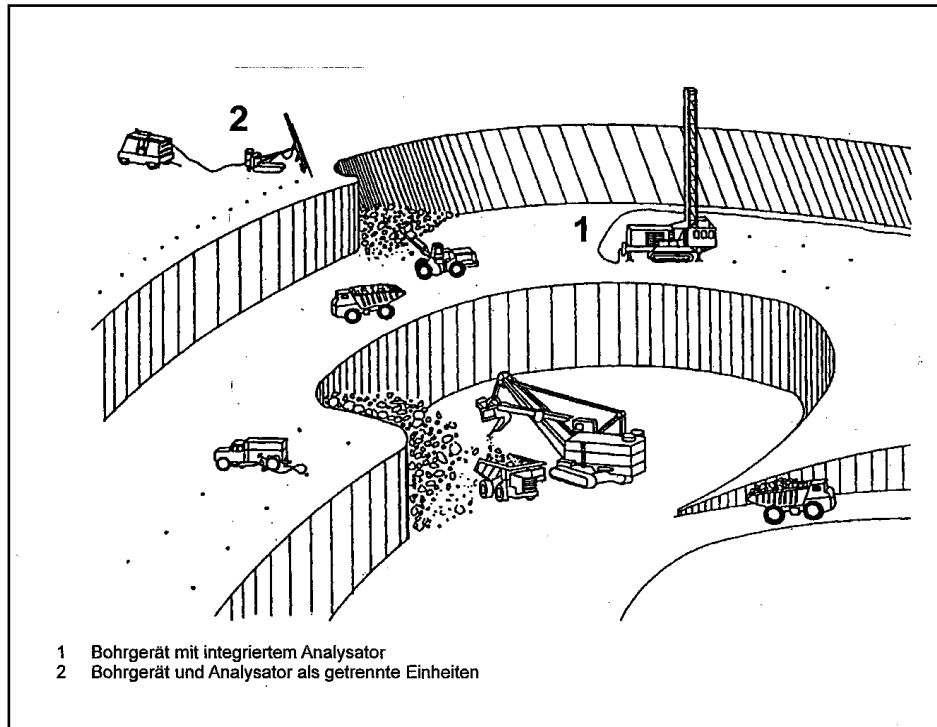


Abbildung 80: Schematische Darstellung von Bohr-, Spreng- und Ladevorgängen [82]

Abbildung 80 zeigt, wie eine solche online Vor-Ort-Analyse aussehen könnte. Bei dem Bohrvorgang, hier bei der Erstellung der Sprengbohrlöcher, wird das am Bohrlochmund austretende Bohrklein in kurzen Zeitabständen mittels LIPS analysiert und die ermittelten Daten teufenbezogen an einen Rechner gesendet. Dieser kann die analysierten Gehalte der verschiedenen Elemente direkt einem Lagerstättenmodell zuordnen. Somit sind zusätzliche Aussagen über eine vertikale Qualitätsverteilung des durchbohrten Gesteins möglich.

Das Datenvolumen, das bei der Analyse mit LIPS je Messvorgang entsteht, ist nur einige kB groß und kann in Standarddateiform, wie beispielsweise Excel, verschickt werden. Automatisiert können die Daten in Echtzeit und kontinuierlich an jeden Arbeitsplatz der Welt gesendet und dort in ein Lagerstättenmodell-Programm wie Datamine oder Surpak eingepflegt werden.

Dies ermöglicht während des Bohrvorgangs das Lagerstättenmodell einer jeden Lagerstätte genau und minutenaktuell abzubilden. Gleichzeitig werden durch die Automatisierung die im Rahmen einer manuell gestützten Datenerfassung möglichen Fehler vermieden.

Man kann mit diesem Vorgehen sämtliche Sprengbohrungen als Erkundungsbohrungen zum Zwecke der Exploration nutzen und so mit der heutigen Sprenggenauigkeit selektiv Gesteinsqualitäten von einander abgrenzen. Es könnten hier, soweit abbautechnisch möglich, sogar unproduktive Massen von der Gewinnung ausgespart bleiben und somit Aufhaldungen zwecks Separierung unterschiedlicher Materialqualitäten unnötig werden.

Die Erfassung der Qualitätsverteilung des Gesteins innerhalb einer Lagerstätte ist so möglich bevor Hauptprozesse der Aufbereitung in Gang gesetzt beziehungsweise geplant werden. Die sonst notwendigen Voruntersuchungen, wie Materialanalysen im Labor, können ebenfalls entfallen. Schwere und unhandliche Bohrkerne müssen nicht mehr transportiert werden [82].



Abbildung 81: Aufbewahrungsbehälter für Bohrkerne [83]



Abbildung 82: Aufbewahrungshalle für Bohrkerne [84]

Abbildung 81 und Abbildung 82 lassen vermuten, welcher Aufwand notwendig ist, Bohrkerne korrekt zu transportieren bzw. zu lagern. Dieser Aufwand könnte minimiert werden.

Neben den aufgezeigten technischen Vorteilen ist der betriebswirtschaftliche Nutzen erheblich. Kernbohrungen, die ca. 1000 US \$ je Bohrmeter kosten, können durch kostengünstigere Spülbohrungen, beispielsweise Reverse Circulation Bohrungen, ersetzt werden. Diese RC-Bohrungen kosten etwa nur 10 – 20 % der Kernbohrungen. Explorationskosten, die heutzutage im Bereich von mehreren 10 Millionen US \$ liegen, können so erheblich reduziert werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Ausarbeitung war es, eine Grundlagenuntersuchung der Möglichkeiten einer Online-Analyse von Bohrmehl mittels einer Laser-Induzierten Plasma-Spektroskopie durchzuführen.

Da die Voraussetzung für einen technisch und wirtschaftlich sinnvollen Abbau von mineralischen Rohstoffen sowohl die Kenntnis über den Aufbau des Gebirges, die Form und die Lage des Rohstoffvorkommens als auch die Qualitätsverteilung des Wertminerals innerhalb der Lagerstätte darstellt, ist eine Erkundung zwingend erforderlich. Die Lagerstättenerkundung stellt eine der wichtigsten Voraussetzungen bei der Projektierung eines Rohstoffgewinnungsbetriebes dar. Aus technischer und ökonomischer Sicht muss angestrebt werden, ein genaues Bild der Lagerstätte, ihrer räumlichen Lage sowie der Ausbildung und Qualitätsverteilung zu gewinnen.

Dies geschieht üblicherweise so, dass nach der Auswertung geologischer Karten ein potentiell hoffiges Gebiet detailliert untersucht wird. Dieser Bereich wird dann in drei aufeinander folgenden Phasen erkundet.

In Phase eins wird hauptsächlich mit Hilfe geophysikalischer Methoden eine Erkundung vorgenommen, insbesondere unter Zuhilfenahme der Aerophysik, die es erlaubt, große Gebiete in verhältnismäßig kurzer Zeit zu untersuchen. Die Phase zwei, die Exploration, dient durch detailliertere Erkundungsmaßnahmen der Erhöhung der Informationsdichte. Diese Erhöhung der verwertbaren Information wird durch eine Kombination von Phase eins und den für die Exploration notwendigen direkten Aufschlussverfahren, die sowohl durch eingebrachte Bohrungen (Voll- oder Kernbohrungen) als auch durch bergmännische Schürfe erfolgen können, erreicht. Die beiden ersten Phasen geben die Form, Lage und annähernd eine Qualitätsverteilung des untersuchten Untergrundes wieder.

Die dritte Phase der Erkundung dient der Qualitätssteuerung des Betriebes nach dem Aufschluss. Hierzu werden Probennahmen an der freigelegten Lagerstätte durchgeführt, eventuell ergänzt durch weitere Erkundungsbohrungen. Die hierfür notwendigen Verfahren werden als so genannte betriebliche Erkundungsverfahren bezeichnet und umfassen Probennahmen am gewachsenen Stoß und gelösten Haufwerk sowie Untersuchungen von Bohrmehl, das beim Abteufen von Bohrlöchern anfällt.

Die so gewonnenen Proben müssen in einem Labor vorbereitet, analysiert und anschließend katalogisiert werden.

Um nach Bekanntgabe der Laboruntersuchungen Aussagen zur räumlichen Qualitätsverteilung der potentiellen Lagerstätte zu erhalten, werden die relevanten Daten manuell oder auch EDV-gestützt dem jeweiligen Probenentnahmepunkt teufenbezogen zugeordnet und dem Lagerstättenmodell hinzugefügt.

Gegenwärtig existieren sehr gute Möglichkeiten auch hinsichtlich einer EDV-Unterstützung, zuverlässige und repräsentative Aussagen sowohl in dreidimensionaler als auch in zweidimensionaler Darstellung über eine Lagerstätte zu erhalten. Jedoch zeigt die Praxis, dass gerade bei der Datenaufnahme vor Ort Fehler auftreten, die nur schwer fassbar sind und im ungünstigsten Fall als falsche Datenbasis in die Planung und Projektierung eingehen.

Von entscheidender Bedeutung für die vorliegende Problemstellung ist bei den genannten Verfahren die Tatsache, dass die Ergebnisse der Erkundung erst nach der Auswertung der zuvor gesammelten Proben vorliegen und erst dann betriebstechnisch und -organisatorisch genutzt werden können. Für eine effektive und zeitoptimierte Abbauführung und -planung, insbesondere im Sinne einer Qualitätssteuerung, ist dies zu spät.

Im Hinblick auf die zuvor beschriebenen Nachteile der verschiedenen Verfahren und deren zeitlichen Abfolge bietet die Möglichkeit der Online-Analyse von Bohrmehl, das beispielsweise beim Abteufen von Sprengbohrlöchern auf der Gewinnungsstrosse prozessbedingt anfällt, eine Lösung der dargestellten Problematik. Hierbei können nämlich qualitätsrelevante Daten schon während des Bohrprozesses in Echtzeit analysiert werden.

Das Verfahren der Online-Analyse in Kombination mit der Herstellung von Sprengbohrlöchern kann somit direkt zur innerbetrieblichen Qualitätssteuerung genutzt werden, indem die Qualität des durchbohrten Gesteins, die über das anfallende Bohrmehl erhalten wird, den jeweiligen Bohrlochabschnitten teufenreferenziert zugeordnet werden kann. Vorteile der Analysemethode während des Betriebes sind eine Reduzierung der Fehlerquellen, eine schnelle Bereitstellung der Information, eine sehr hohe Informationsdichte und dass die gewonnenen Informationen den Hauptprozessen der Rohstoffgewinnung vorausseilen. Zusätzlich zur Anwendung dieser Technologie in der Explorationsphase können eventuelle Kernbohrungen durch Vollbohrungen ersetzt oder zumindest die Kernstrecken verringert werden.

Damit eine kontinuierliche Analyse von Bohrmehl gewährleistet ist, muss ein Messsystem die automatische Aufnahme des Probenmaterials und eine Fernübertragung der Analysedaten ermöglichen. Des Weiteren muss sowohl die Kompatibilität zum Bohrgerät als auch die Robustheit der Analyseeinheit gegen äußere Einflüsse gegeben sein.

Diese oben genannten Faktoren werden durch ein verhältnismäßig neues Analysesystem berücksichtigt, der Laser-Induzierten Plasma Spektroskopie. Das Verfahrensprinzip der LIPS-Analyse nutzt die Eigenschaft von Elementen, dass Elektronen bei der Zufuhr und Aufnahme von Energie, hier induziert mittels eines Laserstrahls, auf höhere Energieniveaus (Elektronenschalen) angehoben werden. Bei Unterbrechung der Energiezufuhr wird die aufgenommene Energie in Form eines Lichtquants wieder freigesetzt. Das so emittierte Licht kann mit Hilfe eines Spektrometers ausgewertet werden, indem jedem Element in der zu untersuchenden Matrix eine charakteristische Wellenlänge zugeordnet wird. Vorteile des LIPS-Verfahrens stellen sich wie folgt dar.

Das Verfahren ist schnell, die Analysedaten liegen im Sekundenbereich vor, es können Proben ohne größere Vorbereitung analysiert werden und es ist mobil.

Am Lehrstuhl für Tagebau und Internationaler Bergbau der technischen Universität Clausthal wurde eine Forschungsarbeit durchgeführt, die im Technikumsmaßstab untersucht hat, inwieweit ein solches LIPS-System zur technisch-wirtschaftlichen Online-Analyse von Gesteinsmehl vor Ort an der Bohrstelle in die Praxis umgesetzt werden kann.

Dabei standen Untersuchungen zur prinzipiellen Eignung eines solchen Analyseverfahrens für die oben genannte Anwendung im Mittelpunkt der Betrachtung.

Nach einer detaillierten Literaturrecherche zu aktuellen Messverfahren, in denen Anwendungsbereiche, Messapparataufwand und Nachweisgrenzen aufgezeigt sind, werden in Form von Grundlagenbetrachtungen die Entstehung von Plasmen und ihre wesentlichen Charaktermerkmale aufgezeigt.

Daran schließt sich eine Beschreibung des Kenntnisstandes der Literatur zur Laser-Induzierten Plasma Spektroskopie sowie die Erwähnung der Hauptforschungsarbeiten und der bisherigen, globalen Anwendungen an. Nach einem Abriss zur Statistik, in dem Definitionen zu Messauswertungen gegeben werden, werden die Kerninhalte der Arbeit erläutert.

Diese sind der Versuchsaufbau mit Erläuterung der Messvorrichtung, Beschreibung des Probenmaterials und das Aufzeigen des Versuchsprogramms.

Nach Durchführung von detaillierten Vorversuchen, in denen Eigenschaften der eigenen LIPS-Messvorrichtung nachgegangen wurde, konnten zur Durchführung einer qualitativen Analyse Kalibrierstandards erzeugt werden, die im weiteren Verlauf der Versuche mit Analysen von unbekannten Proben verglichen wurden.

Die Ermittlung der Reproduzierbarkeit und der Genauigkeiten der Messergebnisse erfolgte durch drei aufeinander aufbauende Versuchsreihen.

Innerhalb dieser Versuchsreihen wurden die Materialkomponenten bzw. die Versuchsparameter sukzessive verändert, um die praktische Anwendung so detailgetreu wie möglich zu simulieren. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen wurden dokumentiert und systematisch ausgewertet.

Es ist festzuhalten, dass LIPS zur quantitativen Analyse von einer Vielzahl von Elementen geeignet ist. Auf Basis der Versuchsergebnisse und nach Studium der bisherigen Anwendungsfälle ist zu erkennen, dass jeder Einsatz und jedes Material individuelle Charaktereigenschaften hat, und somit das Messsystem jeweils abgestimmt und optimiert werden muss. Wird ferner berücksichtigt, in welchem Maße sich die Laser-Induzierte Plasma Spektroskopie in den letzten Jahren entwickelt hat, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Analysen zukünftig noch verbessern wird.

Diese Entwicklung wird voraussichtlich bei den metallischen Elementen beginnen, da die Sensibilität der Plasmaeigenschaften hier am geringsten erscheint.

Auch wenn die Übertragung der LIPS-Technologie vom Technikumsmaßstab in die bergbautaugliche betriebliche Praxis noch aussteht, besitzt diese Untersuchungsmethode ein sehr großes Potenzial, Analysen vor Ort schnell, einfach und zuverlässig durchzuführen und damit den Anforderungen des Bergbaus gerecht zu werden. Dieses Potenzial resultiert unter anderem aus den aufgezeigten Vorteilen von LIPS gegenüber anderen Analysemethoden.

Es muss sich von Fall zu Fall herausstellen, ob ein Verbesserungsbedarf in der erreichbaren Analysegenauigkeit des Systems im Hinblick auf die jeweilige Anwendung vorliegt.

8 Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Atomabsorptionsspektrometrie Einheit.....	12
Abbildung 2: Schematischer Aufbau eines ICP-AES Messplatzes [7].....	13
Abbildung 3: Bild eines ICP-AES Messsystems	13
Abbildung 4: LIF-Analysator im Einsatz unter Tage, Erzbergwerk Kiruna.....	15
Abbildung 5: Darstellung verschiedener Netzebenenscharen.....	17
Abbildung 6: Prinzip der Messung mittels Beugung	17
Abbildung 7: Pulverdiffraktometrie Messeinheit.....	18
Abbildung 8: Typischer Aufbau eines Cross-Belt Analyser [14]	19
Abbildung 9: Cross Belt Analyser der Firma Thermo Electric Corp.....	20
Abbildung 10: Schematischer Ablauf einer LIPS-Analyse [43].....	22
Abbildung 11: Entstehung einer Plasmawolke	22
Abbildung 12: Bewertungsmatrix der Analyseverfahren.....	23
Abbildung 13: Zahlenstrahl der elektromagnetischen Wellen mit Darstellung des für das menschliche Auge sichtbaren Bereiches [20]	26
Abbildung 14: Darstellung einer Wellenlänge an einer Sinusfunktion [20].....	26
Abbildung 15: Atommodell nach Bohr.....	28
Abbildung 16: Aufnahme bzw. Abgabe von Energie [25].....	29
Abbildung 17: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Lasers	31
Abbildung 18: Schematische Darstellung der Photonenzahl beim Durchgang von Materie	33
Abbildung 19: Ein natürliches Plasma; die Sonne [45]	34
Abbildung 20: Ein natürliches Plasma; das Polarlicht [45]	34
Abbildung 21: Ein künstlich erzeugtes Plasma auf einer Materialprobe [31]	35
Abbildung 22: Ein künstlich erzeugtes Plasma [44]	35
Abbildung 23: Die verschiedenen Zonen innerhalb eines Plasmas [43].....	36
Abbildung 24: Nachweisgrenzen der LIPS-Analysen verschiedener Elemente	45
Abbildung 25: Schematischer Versuchsaufbau der LIPS-Analyse.....	54
Abbildung 26: Funktionsprinzip eines Echelle-Spektrografen [42]	56
Abbildung 27: Aufbau der optischen Komponenten bei der verwendeten Versuchseinheit	56
Abbildung 28: Photographie des Versuchsaufbaus.....	58
Abbildung 29: Vergrößerung eines Spektrums für den Bereich von 300 – 525 nm.....	59
Abbildung 30: Ausschnittvergrößerung eines Spektrums für den Bereich von 515 – 520 nm...	60

Abbildung 31: Aufnahme eines „Beschusskraters“ bei 110-facher Vergrößerung.....	66
Abbildung 32: REM Aufnahme eines Teils der Probenoberfläche mit entstandenen Kratern ...	67
Abbildung 33: 290-fache Vergrößerung der Probenoberfläche	67
Abbildung 34: Versuch zum Nachweis der Reproduzierbarkeit an Hand zweier Spektren von Mg bei 518,360 nm und Ca bei 518,8844 nm	69
Abbildung 35: Versuch zum Nachweis der Reproduzierbarkeit Spektren von Ca 527,027 nm.	69
Abbildung 36: Veränderung der Intensität für Ca bei 527,027 nm.....	70
Abbildung 37: Veränderung der Peakkurven bei Ca 518,8844 nm und Mg bei 518,360 nm.....	71
Abbildung 38: Veränderung der Spektren für Al bei 309,284 nm.....	71
Abbildung 39: Darstellung der Regressionsgeraden für Al normiert zu Ca	76
Abbildung 40: Differenzierte Darstellung der Regressionsgeraden für Aluminium	77
Abbildung 41: Erstellung des Regressionskorridors für Al	78
Abbildung 42: Darstellung der Regressionsgeraden für Mg normiert zu Ca.....	79
Abbildung 43: Erstellung des Regressionskorridors für Mg.....	80
Abbildung 44: Darstellung der Regressionsgeraden für Mn normiert zu Ca.....	80
Abbildung 45: Erstellung des Regressionskorridors für Mn.....	81
Abbildung 46: Darstellung der Regressionsgeraden für Fe normiert zu Ca	82
Abbildung 47: Erstellung des Regressionskorridors für Fe	83
Abbildung 48: Darstellung der Regressionsgeraden für Si normiert zu Ca.....	83
Abbildung 49: Erstellung des Regressionskorridors für Si	84
Abbildung 50: Darstellung der Massenprozentermittlung mit Hilfe der Kalibrierungskurven ..	85
Abbildung 51: Werteerfassung der unbekannten Proben Nr. 10	88
Abbildung 52: Darstellung der Ergebnisermittlung für Magnesium der Versuche vom 30.11. ..	89
Abbildung 53: Wertebereich der einzelnen Elemente der Kalibrier- und unbekannten Proben (VIS Bereich)	91
Abbildung 54: Wertebereich der einzelnen Elemente der Kalibrier- und unbekannten Proben (VUV Bereich).....	92
Abbildung 55: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Al.....	93
Abbildung 56: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Mg	93
Abbildung 57: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Fe.....	94
Abbildung 58: Gegenüberstellung der Ergebnisse der RFA- zu den LIPS-Analysen für Si	94
Abbildung 59: Regressionsgeraden für Aluminium im VIS-Bereich (x-Achse = Al in %; y-Achse = Quotient Al/Ca).....	99

Abbildung 60: Regressionsgeraden für Magnesium im VIS-Bereich (x-Achse = Mg in %; y-Achse = Quotient Mg/Ca).....	99
Abbildung 61: Regressionsgeraden für Mangan im VIS-Bereich (x-Achse = Mn in %; y-Achse = Quotient Mn/Ca)	100
Abbildung 62: Regressionsgeraden für Eisen im VUV-Bereich (x-Achse = Fe in %; y-Achse = Quotient Fe/Ca)	101
Abbildung 63: Regressionsgeraden für Silizium im VUV-Bereich (x-Achse = Si in %; y-Achse = Quotient Si/Ca)	102
Abbildung 64: Wertebereich der einzelnen Elemente für den VIS-Bereich	105
Abbildung 65: Wertebereich der einzelnen Elemente für den VUV-Bereich.....	106
Abbildung 66: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Al	108
Abbildung 67: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Al	108
Abbildung 68: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mg...	109
Abbildung 69: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mg...	109
Abbildung 70: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mn...	110
Abbildung 71: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Mn...	110
Abbildung 72: Grafische Ergebnisgegenüberstellung zwei LIPS-Analysen zur RFA für Fe...	111
Abbildung 73: Grafische Ergebnisgegenüberstellung zwei LIPS-Analysen zur RFA für Fe...	111
Abbildung 74: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Si.....	112
Abbildung 75: Grafische Ergebnisgegenüberstellung drei LIPS-Analysen zur RFA für Si.....	112
Abbildung 76: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Al	118
Abbildung 77: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Mg.....	118
Abbildung 78: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Mn.....	119
Abbildung 79: Grafische Ergebnisgegenüberstellung der LIPS-Analyse zur RFA für Fe	119
Abbildung 80: Schematische Darstellung von Bohr- Spreng- und Ladevorgängen [82]	125
Abbildung 81: Aufbewahrungsbehälter für Bohrkerne [83]	126
Abbildung 82: Aufbewahrungshalle für Bohrkerne [84]	126

8.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der technischen Daten des LIPS-Systems.....	58
Tabelle 2: Errechnete Quotienten der Intensitäten.....	72
Tabelle 3: Elementzusammensetzung der Kalibrierproben für Eisen und Magnesium.....	74
Tabelle 4: Elementzusammensetzung der Kalibrierproben für Silizium und Mangan und Aluminium.....	74
Tabelle 5: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VIS Wellenlängenbereich.....	90
Tabelle 6: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VUV Wellenlängenbereich....	90
Tabelle 7: Analysengenauigkeit in der ersten Versuchsreihe.....	95
Tabelle 8: Errechnete Standardabweichung für die erste Versuchsreihe.....	96
Tabelle 9: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VIS-Wellenlängenbereich....	103
Tabelle 10: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VUV-Wellenlängenbereich	104
Tabelle 11: Analysengenauigkeit der zweiten Versuchsreihe.....	113
Tabelle 12: Errechnete Standardabweichung für die zweite Versuchsreihe.....	114
Tabelle 13: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VIS-Wellenlängenbereich..	116
Tabelle 14: Ergebnisvergleich der LIPS- und RFA-Analysen im VUV-Wellenlängenbereich.	116
Tabelle 15: Analysegenauigkeit der dritten Versuchsreihe.....	120
Tabelle 16: Errechnete Standardabweichung für die dritte Versuchsreihe.....	120

9 Literaturverzeichnis

- [1] TUDESHKI, H.:
„Lehrgang für Fach- und Führungskräfte in der mineralischen Rohstoffindustrie, Studienunterlagen Teil 1“, Vorträge gehalten an der Technischen Universität Clausthal vom 24. – 27 März 2003
- [2] N. N.:
Analytische Chemie 2000/2001, Trendbericht. Aus: Nachrichten aus der Chemie, www.gdch.de
- [3] WINKLMAIER, D.:
<http://www.winklmaier.de/AAS-MNT.pdf>
- [4] KIP, D.:
Institut für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal: Tätigkeitsreport 1998 – 2000. www.pe.tu-clausthal.de
- [5] N. N.:
http://www.geo.tu-freiberg.de/~schipek/Wasserchemie/Wasserchemie_05.pdf
- [6] NIENHAUS, K.; BAYER, A. K.; WEBER, S.:
„Beeinflussende Parameter bei der Anwendung der laserinduzierten Fluoreszenz“, Erzmetall 55 (2002) Nr. 3
- [7] WINKLMAIER, D.:
<http://www.winklmaier.de/ian/Praktikum/ICP.pdf>
- [8] VINZELBERG, G.:
Persönliches Gespräch; Wissenschaftlicher Mitarbeiter des BGMR an der RWTH in Aachen
- [9] STORER, P.; SMITH, K.:
„On-Line Analysis using Prompt Gamma Neutron Activation, Natural Gamma Radiation or Dual Energy Gamma Transmission“, Braunkohle, Surface Mining 52 (2000) Nr. 3, S. 267-270
- [10] MAIR, V.; TESSADRI, R.:
„Moderne Mineralbestimmung, die Röntgendiffraktometrie“, aus: Stoansucher 94/2
- [11] DAVID W.I.F. ET AL.:
„Structure Determination from Powder Diffraction Data“ (2000), Oxford University Press

- [12] NEFF, H.:
„Probleme der Identifizierung und Analyse kristalliner Phasen mit der Pulverdiffraktometrie“, Verlag Springer / Heidelberg, Volume 312, Nummer 1, 1982
- [13] NÖLTE, J.:
„ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker“, Verlag Wiley-VCH, 1. Nachdruck 2003
- [14] PASCHAL, J.:
<http://www.wku.edu/API/research/ind> “Applied Physics Institute • Research • Industrial Applications of Physics”
- [15] SAGGESE, S.:
Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for surface and Subsurface Soil Characterization. Science & Engineering Associates Inc. (SEA)
- [16] MAY, J. L.:
<http://www.inl.gov/factsheets/industrial/phosphate-mining.pdf>, Department of Energy, United States of America
- [17] BURGER, W.:
„Analytische Glimmentladungs-Spektrometrie“, Tagungsband Forschungszentrum Jülich 1990
- [18] N. N.:
„On-Line Qualitätskontrolle von Massengütern durch virtuelle Beprobung“, Informationsmaterial LIF GmbH, www.lif-gmbh.com
- [19] HECHT, J.:
„Laser pioneers“, Academic Press, 1991
- [20] N. N.:
<http://www.filmscanner.info/Farbmodelle.html>
- [21] N. N.:
<http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Wellenlaenge.png>
- [22] KEHDEN, A.:
„Untersuchungen zum direkten Probeneintrag bei der Analyse von metallischen Werkstoffen mittels Laserablation und Funkerosion in Verbindung mit der Plasmaemissionsspektrometrie“, genehmigte Dissertation des Fachbereiches Chemie vom Juni 2000

- [23] EICHLER, J.; EICHLER, H.:
„Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen“ Berlin 1998
- [24] WEBER, H.:
„Laser: Eine revolutionäre Erfindung und ihre Anwendungen“ München 1998
- [25] N. N.:
<http://csep10.phys.utk.edu/astr162/lect/light/bohr.html>
- [26] DONGES, A.:
„Physikalische Grundlagen der Lasertechnik“ Heidelberg 2000
- [27] N. N.:
www.physnet.uni-hamburg.de
- [28] N. N.:
<http://lexikon.donx.de/?action=details&show=Induzierte%20Emission>
- [29] GERTHESEN, KNESER UND VOGEL:
„Physik“ Springer-Lehrbuch, 16., 1992
- [30] N. N.:
http://de.wikipedia.org/wiki/Plasma_%28Physik%29#K.C3.BCnstlich_erzeugte_Plasmen
- [31] N. N.:
Informationsmaterial LOT-ORIEL GMBH & CO. KG: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) mit dem TracerTM 2100, Datenblatt
- [32] GRAESER, S.:
„Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIPS) zur Klassifizierung von Explosivstoffen in Minen“, Diplomarbeit am Institut für Physik und Physikalische Technologie der Technischen Universität Clausthal, März 2003
- [33] GOLDSTON R.J.; RUTHERFORD P.H.:
„Plasmaphysik. Eine Einführung“. Vieweg, Braunschweig 1998
- [34] ABDELLATIF, G; IMAM, H.:
„A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths“;
Spectrochimica, ACTA Part B 57 (2002) 1155-1165
- [35] HOFFMANN, E.; LÜDKE, C.; SKOLE, J.; STEPHANOWITZ, H.; WOLLBRANDT, J.;
BECKER, W.: „New methodical and instrumental developments in laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy“, Spectrochimica, ACTA Part B 57 (2002) 1535-1545

- [36] ATKINS, P. W.:
„Einführung in die Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim,
1993
- [37] ELLINGHORST, G.:
„Was ist ein Plasma“ Fraunhofer Institut Fertigungstechnik Materialforschung,
eurobonding; Internetinformation, 06.01.2006
- [38] PANNE, U.:
Persönliches Gespräch bei der Bundesanstalt für Materialforschung
- [39] RADZIEMSKI, L. J.:
„Review of selected analytical applications of laser plasmas and laser ablation“,
1987-1994, Microchem. J.50 (1994) S. 218-134
- [40] RUSAK, D. A.; CASTLE, B. C.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D.:
“Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy”, Crit.
Rev. Anal. Chem. 27 (1997) S. 257-290
- [41] SNEDDON, J., LEE, Y.-I.:
“Novel and recent applications of elemental determination by laser-induced
breakdown spectrometry”, Anal. Lett. 32 (1999) 2143-2162
- [42] RADIVOJEVIC, I.:
„Spectrochemical Analysis of Solid Samples by Laser-induced Plasma
Spectroscopy“, Dissertation, eingereicht an der Technischen Universität München,
07.02.2004, angenommen der Fakultät für Chemie am 26.07.2004
- [43] MÜLLER, M.:
„Mikroanalyse mit der laserinduzierten Plasmaspektroskopie“, Diplomarbeit an der
Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Technischen Universität
München; Januar 2005
- [44] N. N.:
http://de.wikipedia.org/wiki/Plasma_%28Physik%29#Eigenschaften_von_Plasmen
- [45] NUA, G.:
„Kaltes Plasma – Ein besonders leistungsstarkes und flexibles Instrument mit
herausragenden industriellen Anwendungsmöglichkeiten“, Informationsschrift der
JE Plasma Consult GmbH

- [46] JONG-IL Y.:
„Entwicklung einer Laser-Induzierten Breakdown-Spektroskopie zur Charakterisierung von Glasschmelzen und aquatischen Kolloiden“, genehmigte Dissertation, eingereicht an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des Doktors der Ingenieurwissenschaften, Dezember 2000
- [47] PELKA, A.:
„Bestimmung der Elektronendichte in lasererzeugten Plasmen mittels Laserinterferometrie“, Diplomarbeit, eingereicht an der Technischen Universität Darmstadt, Institut für Kernphysik, März 2005
- [48] AMORUSO, S.:
„Modelling of laser produced plasma and time-of-flight experiments in UV laser ablation of aluminium targets“, Appl. Surf. Sci., 1999, 292-298
- [49] AHMAD, I; GODDARD, B. J.:
„An overview of laser-induced breakdown spectroscopy“, J. Fiz. Mal., 1993, 43-54
- [50] VADILLO, J. J.; PALANCA, S.; ROMERO, M. D.; LASERNA, J. J.:
“Applications of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) in surface analysis”, Fresenius J. Anal. Chem., 1996, 355, 909-912
- [51] MAKOWE, J.:
„Potential von Lasermethoden für die Online Analyse von Stoffströmen“, Vortrag gehalten anlässlich der Tagung Sensor gestützte Sortierung, Aachen im März 2006
- [52] HAISCH C.; NIESSNER R.; MATVEEV O. I.; PANNE U.; OMENETTO N.:
“Elementspecific determination of chlorine in gases by laser-induced breakdown-spectroscopy”, Fresenius J. Anal. Chem., 1996, 356, 21 -26
- [53] CASINI M.; HARITH M. A.; PALLESCHI V; SALVETTI A.; SINGH D. P.; VASELLI M.:
“Time-resolved LIBS experiment for quantitative determination of pollutant concentrations in air”, Laser Part. Beam, 1991, 9, 633-639
- [54] SINGH P.; ZHANG H.; YUEH F. Y.; CARNEY K. P.:
“Investigation of the effects of atmospheric conditions on the quantification of metal hydrides using laser-induced breakdown spectroscopy”, Appl. Spectrosc., 1996, 50, 764-773
- [55] RADZIEMSKI L. J.; LOREE T. R.; CREMERS D. A.; HOFFMAN N. M.:
“Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols”, Anal. Chem., 1983, 55, 1246 - 1252.

- [56] N. N.:
<http://de.wikipedia.org/wiki/Saha-Gleichung>
- [57] FUSSMANN, G.:
„Thermodynamische Gleichgewichte und Nichtgleichgewichte“, Vorlesung der Plasmaphysik I, SS 1998, Internetveröffentlichung der Universität Graz in Österreich
- [58] BETTIS, J. R.:
„Correlation Among the Laser-Induced Breakdown Thresholds in Solids, Liquids and Gases, Appl. Opt., 31 3448 (1992)
- [59] KITAMORI, T.; YOKOSE, K.; SAKAGAMI, M.; SAWADA, T.:
„Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method, Japanes J. Appl. Phys., 28, 1195 (1989)
- [60] KIRCHHOFF, G.; BUNSEN, R. W.:
„Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen, Pogg. Ann., 110, 161 (1860)
- [61] CREMERS, D. A.; RADZIEMSKI, L. J.:
„Laser Plasmas for Chemical Analysis“, Laser Spectroscopy and its Application, eds.: Radziemski, L. J., Solarz, R. W., Paisner, J. A. , Marcel Dekker, Inc. (1987)
- [62] NÉMET, B.; KOZMA, L.:
„Time-Resolved Optical Emission Spectrometry of Q-Switched Nd:YAG Laser-Induced Plasma from Copper Targets in Air at Atmospheric Pressure“, Spectromin. Acta, B50, 1869 (1995)
- [63] JOSEPH, M. R.; XU, N.; MAJIDI, V.:
„Time-Resolved Emission Characteristic and Temperature Profiles of Laser-Induced Plasmas in Helium“, Spectrochim. Acta, B49, 89 (1994)
- [64] KUZUYA, M.; MATSUMOTO, H.; TAKECHI, H.; MIKAMI, O.:
„Effects of Laser Energy and Atmosphere on the Emission Characteristics of Laser-Induced Plasmas, Appl. Spectrosc., 47, 1659 (1993)
- [65] SDORRA, W.; BRUST, J.; NIEMAX, K.:
„Basic Investigation for Laser Microanalysis: IV. The Dependence on the Laser wavelength in Laser Ablation“, Microchem. Acta, 108, 1 (1992)

- [66] SAMEK, O., BEDDOWS, D. C. S., TELLE, H. H., KAISER, J., LISKA, M., CÁCERES, J. O., GONZÁLES URENA, A.:
“Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy analysis of calcified tissue samples”, *Spectrochem. Acta Part B*, 56 (2001) 865-875
- [67] MORY, D.:
Informationsmaterial der Firma Lasertechnik Berlin GmbH, „Hochauflösendes Spektrometer für die laserinduzierte Plasmaspektroskopie“
- [68] TOGNONI, E., PALLESCHI, V., CORSI, M., CRISTOFORETTI, G., OMENETTO, N., GORNUSHKIN, I., SMITH, B. W., WINEFORDNER, J. D.:
„From Sample to Signal in Laser Induced Breakdown Spectroscopy: A Complex Route to Quantitative Analysis”, Instituto per I Processi Chimico-Fisici del CNR, und Department of Chemistry, University of Florida, veröffentlicht Mai 2004
- [69] N. N.:
<http://www.itwissen.info/definition/lexikon>
- [70] N. N.:
www.pit.physik.uni-tuebingen.de/studium
- [71] DROZDZEWSKI, G.:
„Gewinnungslagerstätten von Festgesteinen in Deutschland“, 2., überarbeitete und ergänzte Auflage, Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, Krefeld 1999
- [72] PESCHEL, A.:
„Natursteine“, Monographienreihe, Nutzbare Gesteine und Industriemineralien, 2. überarbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1983
- [73] SIELAFF, M.:
Informationen der FIZ CHEMIE Berlin, Fachinformationszentrum Chemie GmbH, 2006
- [74] PANNE U.; HAISCH C.; CLARA M.; NIESSNER R.:
“Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy”, Part I: Normalization and plasma diagnostics, *Spectrochim. Acta*, 1998, B 53, 1957-1968

- [75] ROSENWASSER, S., ASIMELLIS, G., BROMLEY, B., HAZLETT, R., MARTIN, J., PEARCE, T., ZIGLER, A.:
"Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS",
Spectrochem. Acta Part B 56 (2001) 707-714
- [76] PAKHOMOV, A. V., NICHOLS, W., BORYSOW, J.:
"Laser induced breakdown spectroscopy for detection of lead in concrete" Appl.
Spectrosc., 1996, 50, 880-884
- [77] WALCHER, W.:
"Praktikum der Physik", Teubner Verlag
- [78] ARX, VON, M.:
„Einführung in die Fehlerrechnung“, ETH Zürich / Schweiz, Vorlesung zum
Praktikum, Oktober 2004
- [79] KAISER, R., GOTTSCHALK, G.:
„Elementare Tests zur Beurteilung von Messdaten“, Bibliographisches Institut,
Mannheim/Wien/Zürich, Mannheim 1972
- [80] SCHLICHTING, H., UCKE, C.:
„Hinweise zur Beurteilung von Messungen, Messergebnissen und
Messabweichungen (ABW) Fehlerbetrachtung“
- [81] CREMERS, DAVID A., RADZIEMSKI, LEON J.:
"Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", John Wiley & Sons, Ltd.,
England 2006
- [82] TUDESHKI, H; KALKERT, P.:
„OFFENLEGUNGSSCHRIFT DE 100 08 106 A1“, Deutsches Patent- und Markenamt der
Bundesrepublik Deutschland
- [83] N.N.:
<http://geomaps2.gtk.fi/geomex/html/source/images/GeomexDrill1.jpg&imgrefurl>
- [84] N.N.:
http://www.ocrwm.doe.gov/factsheets/images/0339_mainstorage.jpg&imgrefurl

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ekkhart Peter Erich Matthies
Geboren: 06.02.1968 als Sohn der Eheleute Marieluise Matthies, geb. Bender und E. Peter Matthies in Dubai, Vereinigte Arabische Emirate
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: verheiratet, ein Kind
Konfession: römisch-katholisch

Ausbildung

07/74 – 06/76 Volksschule Bornheim Merten
08/76 – 07/78 Gemeinschaftsgrundschule Am Höfling in Aachen
08/78 – 06/88 Einhard Gymnasium in Aachen
Abschluss Allgemeine Hochschulreife
07/88 – 09/89 Wehrdienst in der Luftwaffe
10/89 – 03/90 Teil der Beflissenenausbildung unter Betreuung des Bergamts Aachen
04/90 – 12/96 Ingenieurstudium Bergbau, Fachrichtung Aufbereitung und Veredlung an der RWTH Aachen; und Abschluss der Beflissenenausbildung
Abschluss Diplom – Ingenieur

Berufliche Tätigkeit

01/97 – 02/05 Verschiedene Ingenieur-Tätigkeiten in der Industrie der Aufbereitungstechnik
03/05 – 12/06 Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Tagebau und Internationaler Bergbau der Technischen Universität Clausthal
01/07 – 06/08 Director Crushing and Grinding Minerals bei der Humboldt Wedag GmbH
07/08 – heute Global Director Comminution bei der Humboldt Wedag Coal and Minerals Technology GmbH